Verbindungsbildung von Fluorwasserstoff mit Wasser, Ammoniak und Nitrosylfluorid

Schmelzdiagramme und Kristallstrukturen

Wolfgang Poll

1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543926_0007

Verbindungsbildung von Fluorwasserstoff mit Wasser, Ammoniak und Nitrosylfluorid

Schmelzdiagramme und Kristallstrukturen

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Wolfgang Poll

aus Düren

Düsseldorf

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. D. Mootz

Korreferent: Prof. Dr. W. Kuchen

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Mai 1983

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	5
2.	Experimentelle und allgemeine Grundlagen	7
2.1	Bereitstellung der Ausgangskomponenten	7
2.2	Probenbereitung und Analytik	8
2.3	DTA- und Guinier-Simon-Untersuchungen	10
2.4	Einkristallzucht und Diffraktometrie	11
2.5	Röntgenstrukturanalyse	12
2.6	Allgemeines zu Tabellen und Abbildungen	16
3.	Die Struktur von Fluorwasserstoff	18
4.	Das System H_2O-HF	24
4.1	Die Struktur von $H_2O \cdot 2HF$	24
4.2	Die Struktur von $H_2O \cdot 4HF$	30
5.	Das Schmelzdiagramm D_2O-DF	35
6.	Das System NH_3-HF	39
6.1	Das Schmelzdiagramm NH_3-HF	39
6.2	Die Struktur von $NH_3 \cdot 4HF$	44
6.3	Die Struktur von $NH_3 \cdot 5HF$	51
6.4	Die Struktur von $NH_3 \cdot 8HF$	60
7.	Das System NOF-HF	69
7.1	Das Schmelzdiagramm NOF-HF	70
7.2	Die Struktur von NOF·3HF	74
7.3	Die Struktur von NOF·4HF	80
8.	Diskussion und Schlußfolgerungen	85
8.1	F-H···F-Wasserstoffbrücken	85
8.2	O-H···F-Wasserstoffbrücken	89
8.3	N-H···F-Wasserstoffbrücken	92
8.4	Bindungscharakter starker Wasserstoffbrücken	92
9.	Zusammenfassung	95
10.	Literaturverzeichnis	97
11.	Anhang	104
11.1	Liste der benutzten Rechenprogramme	104
11.2	Tabellen der Strukturamplituden	105

1. Einleitung und Problemstellung

Die einfachsten binären Wasserstoffverbindungen, deren physikalische und chemische Eigenschaften einschließlich ihrer Strukturen hauptsächlich durch starke Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt werden, sind Fluorwasserstoff, Wasser und Ammoniak. Während die beiden letzteren, vor allem aber Wasser, auf Verbindungsbildung mit sehr vielen unterschiedlichen Partnern untersucht wurden, liegen bei Fluorwasserstoff wohl aufgrund seiner etwas schwierigen Handhabung nur wenige systematische derartige Untersuchungen vor.

Daher sollten in dieser Arbeit durch die Neuaufnahme der Schmelzdiagramme die in den Systemen H_2O-HF und NH_3-HF aufgrund von Literaturaussagen vermuteten vielfältigen Möglichkeiten der Verbindungsbildung überprüft und die Strukturen der möglichen intermediären festen Phasen mit Hilfe der Röntgenbeugung aufgeklärt werden. Die in den Verbindungen zu erwartenden Wasserstoffbrücken X-H···Y mit X,Y = N,O und F könnten dabei das bestehende Datenmaterial sinnvoll erweitern, da Wasserstoffbrücken unter Beteiligung von Fluoratomen bisher nur selten kristallstrukturanalytisch untersucht wurden. Besonders die aufgrund der Katenationsneigung des Fluorwasserstoffs zu erwartenden komplexen Hydrogenfluoride der allgemeinen Form $H_nF_{n+1}^-$ sind mit Ausnahme einiger Hydrogendifluoride HF_2^- und der Verbindungen KH_2F_3 und KH_4F_5 bisher nicht mit Beugungsexperimenten untersucht worden.

Neben Wasser und Ammoniak als potentielle Protonenakzeptoren läßt auch ein möglicher Fluoridiondonor wie Nitrosylfluorid komplexe Hydrogenfluoride bei Verbindungsbildung mit Fluorwasserstoff vermuten, wie es ähnlich bei den Alkalimetallfluoriden bekannt ist. Um den Einfluß der Wasserstoffbrücken auf die Verbindungsbildung genauer zu erforschen, können auch die Systeme der entsprechenden deuterierten Komponenten untersucht werden. Dabei bietet

sich wegen seiner grundlegenden Bedeutung und seiner relativ leichten präparativen Zugänglichkeit das System D_2O-DF für eine erste derartige Untersuchung an.

So werden in der folgenden Arbeit die Schmelzdiagramme der Systeme D_2O-DF, NH_3-HF und NOF-HF mit zum Teil die Literatur revidierenden Aussagen sowie die Einkristallzucht und Röntgenstrukturanalyse einiger tiefschmelzender Verbindungen aus den Systemen H_2O-HF, NH_3-HF und NOF-HF sowie von HF selbst beschrieben.

2. Experimentelle und allgemeine Grundlagen

2.1 Bereitstellung der Ausgangskomponenten

Zur Gewinnung von Fluorwasserstoff wurde 70-75 %-ige Flußsäure (Fa. Riedel-de Haen, techn.) in einer Teflonapparatur über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne destilliert, wobei entsprechend dem Siedediagramm H_2O-HF (Ullmann, 1976) der Vorlauf, der in einer auf ca. -80°C gekühlten Vorlage aufgefangen wurde, fast wasserfrei ist. Durch acidimetrische Titration und Fluoridbestimmung ergab sich ein Gehalt von minimal 99.5 % Fluorwasserstoff.

Als andere Komponente im System H_2O-HF wurde das laborübliche, mehrfach ionenausgetauschte Wasser verwendet.

Für die Untersuchungen im System NH_3-HF wurde Ammoniumhydrogendifluorid NH_4HF_2 (Fa. Merck, techn.) vor seiner Verwendung als andere Komponente mehrfach aus Wasser umkristallisiert, mehrere Tage im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet und anschließend auf Ammoniak- und Fluoridgehalt analysiert.

Im System NOF-HF wurde die Verbindung NOF·3HF als andere Komponente gewählt, da diese Substanz präparativ relativ gut zugänglich ist und NOF selbst sich aufgrund seines niedrigen Siedepunkts und der durch die erforderlichen Kunststoffgeräte beschränkten Handhabbarkeit für diesen Zweck nicht empfiehlt. Zur Präparation von NOF·3HF wurde nach Literaturvorschrift (Brauer, 1975) dargestelltes NOCl wiederum nach Literaturvorschrift (Seel, 1965; Brauer, 1975) mit wasserfreiem Fluorwasserstoff umgesetzt und durch Destillation in einer Teflonapparatur gereinigt. Eine Analyse des Fluoridgehaltes erbrachte keine nennenswerte Abweichung von der obengenannten Zusammensetzung.

Zur Darstellung von Deuteriumfluorid wurde aus rauchender Schwefelsäure mit mindestens 65 % SO_3 (Fa. Merck) ein Teil des Schwefeltrioxids abdestilliert und dieses in

einem zweiten Schritt mit der äquivalenten Menge Deuteriumoxid (Fa. Merck, 99.75 % Deuteriumgehalt) zu Deuteroschwefelsäure D_2SO_4 umgesetzt (Herber, 1963). Dann wurde gut getrocknetes CaF_2 (Fa. Merck, rein) in einem Destillationskolben aus Teflon mit einem geringen Überschuß dieser Deuteroschwefelsäure versetzt und das entstehende Deuteriumfluorid abdestilliert. Die Kühlflüssigkeit wurde dabei von einem Kryostaten auf -20°C temperiert und die Vorlage wie im Falle des Fluorwasserstoffs auf ca. -80°C gekühlt. Stärker noch als beim Fluorwasserstoff mußte hier auf den Ausschluß von Luftfeuchtigkeit geachtet werden. Die Analysen zeigten aber auch hier einen Säuregehalt von annähernd 100 % und die Bestimmung der Isotopenreinheit mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie (s. Kap. 2.2) ergab eine maximale Verunreinigung mit 3 % normalem Wasserstoff.

Als Zweitkomponente wurde in diesem System das schon zur Darstellung der Deuteroschwefelsäure benutzte schwere Wasser D_2O verwendet.

2.2 Probenbereitung und Analytik

Die für die Aufnahme des Schmelzdiagramms und die übrigen Untersuchungen notwendigen Vorräte von Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen wurden in den einzelnen Systemen dadurch erhalten, daß die Zweitkomponente (H_2O, NH_4HF_2, NOF·3HF) in bekannter Menge in Polyethylenschraubgefäßen vorgelegt wurde, und dann über eine abgewogene Zugabe von Fluorwasserstoff die gewünschte Zusammensetzung eingestellt wurde. Im System D_2O-DF wurden Teflongefäße statt der Polyethylengefäße eingesetzt, um möglichst jeden Isotopenaustausch H/D zu vermeiden.

Zur Kontrolle der erreichten Zusammensetzungen wurden viele Proben nach folgenden naßchemischen Methoden analysiert:

a) acidimetrische Bestimmung des Fluorwasserstoffs mit

0.5 n Natronlauge, angewandt in den Systemen H_2O-HF und D_2O-DF;

b) Bestimmung des Ammoniakgehaltes durch Austreiben des NH_3 mit 10 n NaOH, Auffangen in überschüssiger Schwefelsäure und Rücktitration der Schwefelsäure, angewandt im System NH_3-HF;

c) Fluoridbestimmung mittels Titration mit 1 n $La(NO_3)_3$-Lösung und Indikation durch eine fluoridsensitive Elektrode, angewandt in allen Systemen.

Zur Analyse wurden jeweils 0.2 bis 0.8 g der komplett aufgeschmolzenen Substanz aus den Vorratsgefäßen in einen genau bekannten Überschuß Wasser in einer Polyethylenflasche gegeben und die exakte Substanzmenge durch Differenzwägung bestimmt. Um die heftige Reaktion von fluorwasserstoffreichen Proben mit dem Wasser zu dämpfen, größere Verdampfungsverluste zu vermeiden und ein Entweichen von gasförmigen Hydrolyseprodukten im System NOF-HF möglichst weitgehend zu verhindern, wurde das Wasser in den meisten Fällen vor der Zugabe der Probe vereist. Diese relativ großen Probenmengen wurden dann auch vollständig zur Analyse eingesetzt, da die Bestimmung nur eines aliquoten Teils mittels Kunststoffmeßkolben und -pipetten aufgrund der Ungenauigkeit dieser Geräte zu große Fehler beinhaltete.

Im System NOF-HF konnte nur Methode c) angewandt werden, da eine quantitative Bestimmung von NOF relativ schwierig durchzuführen ist. Hier wurde dann unter der Annahme, daß die Substanz nur aus NOF und HF besteht, das etwas unsichere Verfahren der indirekten Analyse verwendet.

Bei den Proben des Systems D_2O-DF war nicht nur mittels Methode a) und c) die Zusammensetzung zu bestimmen; zusätzlich mußte auch die Isotopenreinheit überprüft werden, da durch das Arbeiten an Luft der H/D-Austausch nicht zu verhindern war. Dazu wurden von exakt gewogenen Probenmengen in NMR-Röhrchen mit Tefloneinsatz das Protonensignal registriert, eine genau bekannte Menge Wasser hinzugesetzt und das Signal erneut aufgezeichnet. Aus dem Intensitäts-

verhältnis der beiden Signale sowie den bekannten Mengen läßt sich einfach auf die H-Verunreinigung rückschließen, die in keiner Probe mehr als 5 % betrug.

2.3 DTA- und Guinier-Simon-Untersuchungen

Zur Differenzthermoanalyse (DTA) wurden 0.5 bis 1 g flüssige Substanz aus den Vorrratsgefäßen in verschraubbare Ampullen aus Teflon (Ohms, 1979) eingefüllt, in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und in die auf ca. -190°C vorgekühlte DTA-Apparatur (Oellers, 1981) eingesetzt. Mit Aufheizraten von ca. 1.5 bis 2°C/Min. wurden die Proben dabei jeweils bis knapp oberhalb ihrer Liquidustemperatur aufgeheizt, anschließend wieder mit Geschwindigkeiten von 2 bis 10°C/Min. abgekühlt und erneut aufgeheizt. So konnten beim Abschrecken eventuell erhaltene metastabile Phasen, die Reversibilität von Phasenumwandlungen und Unterkühlungseffekte erkannt und damit Hinweise für das Vorgehen bei den beabsichtigten Einkristallzuchtversuchen gewonnen werden.

Durch die Röntgenpulveraufnahmen mit einer Guinier-Simon-Kamera (Simon, 1971) konnten einerseits die Interpretation der aus DTA erhaltenen thermischen Effekte überprüft und damit die Aufstellung des Schmelzdiagramms erleichtert und andererseits ebenfalls Hinweise auf geeignete Einkristallzuchtbedingungen der auftretenden festen Phasen gewonnen werden. Für diese Untersuchungen sowie auch für die erwähnte Kristallzucht wurden die Proben in bis zu 20 mm lange Polyethylenschlauchstücke (Durchmesser innen: 0.6 mm, außen: 1.0 mm) abgefüllt, die beidseitig zugeschmolzen zur mechanischen Fixierung noch in Lindemann-Kapillaren eingeschmolzen wurden. Die vom Schlauchmaterial verursachten diffusen Beugungsbilder störten bei keiner der Untersuchungen. Die Proben wurden in der Guinier-Simon-Kamera nach dem Abschrecken auf ca. -170°C mit Aufheizraten von 2 bis 5°C/Std. bis knapp oberhalb ihrer Liquidustemperatur aufge-

heizt, anschließend mit 10 bis 20°C/Std. wieder auf -170°C abgekühlt und erneut aufgeheizt, wobei in einigen Fällen Texturerscheinungen die Auswertung der erhaltenen Filmaufnahmen erheblich erschwerten.

2.4 Einkristallzucht und Diffraktometrie

Die für die Strukturbestimmung erforderlichen Einkristalle mußten wegen der durchweg niedrigen Schmelzpunkte der untersuchten Verbindungen direkt auf dem für die Röntgenbeugungsmessungen verwendeten automatischen Vierkreisdiffraktometer $P2_1$ (Fa. Syntex) gezüchtet werden. Eine den Erfordernissen angepaßte (Steffen, 1980) Tiefkühleinrichtung LT-1 (Fa. Syntex) wurde zur Temperierung der wie für die Guinier-Simon-Aufnahmen vorbereiteten Proben verwendet. Nachdem die Proben polykristallin erhalten worden waren, was oft durch Abschrecken mit flüssigem Stickstoff gelang, konnte zur Einkristallzucht eine Art von Miniatur-Zonenschmelzen mittels fokussierter Wärmestrahlung (Brodalla & Mootz, 1981) eingesetzt werden, welches in der Mehrzahl der Fälle zum raschen Erfolg führte. Die genauen Zuchtbedingungen werden bei den einzelnen Strukturen genannt.

Nach der Zucht wurden die Kapillaren jeweils im polarisiertem Durchlicht auf einkristalline Bereiche untersucht und diese dann mittels photographischer Rotations- und vor allem Achsenaufnahmen begutachtet. Nach dem Abkühlen der Substanz auf die gewünschte Meßtemperatur lieferten genaue Messungen der Beugungswinkel 2θ von 15 hochindizierten Reflexen aus dem Bereich 35 bis 45° mittels des Verfahrens der kleinsten Fehlerquadrate die hier berichteten Gitterkonstanten.

Bei der Datensammlung wurden mit Mo $K\alpha$-Strahlung nach der ω-scan-Methode unabhängig von der Lauegruppe die Hälfte aller Reflexe der Ewald-Kugel im allgemeinen einschließlich der durch etwaige Gitterzentrierungen ausgelöschten Reflexe

bis etwa $2\theta = 70°$ vermessen, wobei die diffusen Beugungsmaxima des Schlauchmaterials keine der Messungen wesentlich beeinträchtigten.

Trotz der meist einige Millimeter langen zylinderförmigen Einkristalle konnte auf eine Volumenkorrektur wegen der Kleinheit der Beugungswinkel verzichtet werden. Eine Absorptionskorrektur erschien bei linearen Absorptionskoeffizienten von etwa 3 cm^{-1} ebenfalls unnötig.

2.5 Röntgenstrukturanalyse

Die jeder Beugungsordnung oder jedem Reflex hkl eigene Welle, der sogenannte Strukturfaktor F(hkl), ist im allgemeinen eine komplexe Größe mit Amplitude |F(hkl)| und Phase Φ(hkl):

$$F(hkl) = |F(hkl)| \cdot \exp[i\Phi(hkl)].$$

Die Strukturamplitude, also der Betrag eines Strukturfaktors, ist der Wurzel aus der meßbaren Reflexintensität proportional; die Phase eines Strukturfaktors ist bei der normalen Intensitätsmessung nicht erfaßbar. Der Strukturfaktor kann als phasengerechte Summation der Streubeiträge (Partialstrukturfaktoren) aller n Atome einer Elementarzelle mit den Atomformfaktoren f_n und den Lagekoordinaten x_n, y_n, z_n nach

$$F(hkl) = \sum_n f_n(hkl) \cdot \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]$$

berechnet werden. Statt der Anordnung von endlich vielen diskreten Atomen in jeder Elementarzelle kann die dreidimensional-periodische Elektronendichtefunktion $\rho(x,y,z)$ als streuendes und beugendes Medium betrachtet werden:

$$F(hkl) = \int_0^1\int\int V \cdot \rho(x,y,z) \cdot \exp[2\pi i(hx+ky+lz)]dxdydz$$

Durch Fourier-Transformation kann umgekehrt die Elektronendichtefunktion $\rho(x,y,z)$ aus den Strukturfaktoren F(hkl) berechnet werden:

$$\rho(x,y,z) = 1/V \sum_{hkl}\sum\sum F(hkl) \cdot \exp[-2\pi i(hx+ky+lz)]$$

$$= 1/V \sum_{hkl}\sum\sum |F(hkl)| \cdot \exp[i\Phi(hkl)-2\pi i(hx+ky+lz)]$$

Somit sind die Atomlagen als Maxima dieser Funktion bestimmbar, sofern man die im allgemeinen komplexen Strukturfaktoren kennt. Die nun als Phasenproblem bekannte Schwierigkeit bei der Strukturlösung besteht darin, für die bei der Intensitätsmessung nicht erfaßbaren Phasen $\Phi(hkl)$ geeignete Näherungswerte zu erhalten. Dazu können die sogenannten direkten Methoden verwendet werden (Woolfson, 1971), die statt aller Reflexe nur die mit den größten normalisierten Strukturamplituden $|E(hkl)|$ benutzen, welche sich aus den gemessenen Strukturamplituden über Näherungsverfahren berechnen lassen.

Es gilt dann nach der Sayre-Gleichung (Sayre, 1952) für drei unabhängige Reflexe

$$\Phi(H) \sim \Phi(H') + \Phi(H-H').$$

Das Zeichen $\sim$ bedeutet dabei "wahrscheinlich gleich" und H steht für hkl, H' für h',k',l' und H-H' für h-h',k-k',l-l'.

Die Phasen einiger weniger Reflexe werden nun als richtig postuliert (Startphasensatz) und für die anderen Reflexe mit starken E-Werten dann mit der Sayre-Gleichung und der Tangensformel (Germain, Main & Woolfson, 1970)

$$\tan \Phi_H = \frac{\sum_{H'} |E(H') \cdot E(H-H')| \cdot \sin[\Phi(H') + \Phi(H-H')]}{\sum_{H'} |E(H') \cdot E(H-H')| \cdot \cos[\Phi(H') + \Phi(H-H')]}$$

die Phasen $\Phi(hkl)$ bestimmt. Nachdem durch Variation der Startphasen ein nach verschiedenen numerischen Kriterien erfolgversprechender Phasensatz gefunden wurde, kann mit diesen und den normalisierten Strukturamplituden eine modifizierte Fouriersynthese (E-Map) berechnet werden, aus der sich die Atomlagen entnehmen lassen.

Bei der anschließenden Verfeinerung der Ortskoordinaten, der isotropen und/oder anisotropen thermischen Parameter und des Skalierungsfaktors K wird der Ausdruck

$$D = \sum_{hkl}\sum\sum w(hkl) \cdot (|F_o(hkl)| - \frac{1}{K} \cdot |F_c(hkl)|)^2$$

mit $|F_o(hkl)|$ und $|F_c(hkl)|$ als gemessene bzw. aus der Struktur berechnete Beträge der Strukturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate minimisiert.

Für das Gewicht w(hkl) wird dabei folgender Ausdruck verwendet:

$$1/w(hkl) = \sigma^2_{F_o} + [c \cdot F_o(hkl)]^2,$$

wobei der Wert c normalerweise zwischen 0.0 und 0.03 liegt.

Bei der Verfeinerung benutzt werden aber nur die sogenannten "beobachteten" Reflexe, für die gilt:

$$|F_o(hkl)| \geq 3.92\sigma_{F_o}.$$

Für den anisotropen Temperaturfaktor f_T als Faktor beim Atomformfaktor für das betreffende Atom ohne thermische Bewegung, $f_n = f_T \cdot f_n^o$, wurde der Ausdruck benutzt:

$$f_T = \exp[-\tfrac{1}{4}\cdot(B_{11}h^2a^{*2} + \ldots + 2B_{23}klb^*c^*)].$$

Die Lokalisierung der nur schwach streuenden Wasserstoffatome kann nun mit einer Differenz-Fouriersynthese versucht werden, bei der als Koeffizienten der Fouriersynthese statt der beobachteten Strukturamplituden $|F_o(hkl)|$ die Differenzen $|F_o(hkl)|-|F_c(hkl)|$ benutzt werden.

Bei ausreichender Qualität der Daten können dann die Wasserstoffatome mit in die Verfeinerung einbezogen werden, um das Strukturmodell weiter zu verbessern.

Die Güte der Strukturbestimmung kann durch den konventionellen (R) und den bewichteten R-Faktor (R_w) ausgedrückt werden:

$$R = \frac{\sum_{hkl} |K|F_o(hkl)|-|F_c(hkl)||}{\sum_{hkl} K|F_o(hkl)|}$$

$$R_w = \left[\frac{\sum_{hkl} w(hkl)[K|F_o(hkl)|-|F_c(hkl)|]^2}{\sum_{hkl} w(hkl)\cdot K^2|F_o(hkl)|^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

In der folgenden Arbeit beziehen sich die Werte R und R_w jeweils auf die "beobachteten" und R' und R_w' auf alle Reflexe.

Alle Berechnungen zur Röntgenstrukturanalyse wurden mit den Programmsystemen E-XTL (Fa. Syntex) und SHELXTL (Fa. Nicolet) auf dem institutseigenen 64-KB-Minicomputer Eclipse S/200 (Fa. Data General) durchgeführt.

Die zur Strukturdarstellung verwendeten Zeichnungen wurden mit dem Programm OR TEP II (Johnson, 1976) auf dem Telefunkenrechner TR 445 im Rechenzentrum der Universität erstellt. Dort erfolgte auch die Berechnung der Pulverdiagramme aus den Einkristalldaten mit dem Programm LAZY-PULVERIX (Yvon, Jeitschko & Parthé, 1977).

Eine Liste der benutzten Rechenprogramme findet sich im Anhang.

2.6 Allgemeines zu Tabellen und Abbildungen

Die in den Tabellen in Klammern hinter dem jeweiligen Zahlenwert aufgeführten geschätzten Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle dieses Zahlenwertes.

Der bei den Atomkoordinaten aufgelistete B-Wert stellt bei den Wasserstoffatomen den isotropen Temperaturfaktor dar, während bei den Nichtwasserstoffatomen ein rechnerisch nach

$$B_{eq} = \frac{1}{3}(B_{11} \cdot a^{*2} \cdot a^2 + \ldots + B_{23} \cdot b^* \cdot c^* \cdot b \cdot c \cdot \cos\alpha)$$

aus den anisotropen Temperaturfaktoren ermittelter Äquivalenzwert aufgeführt wird.

Die angegebenen Atomabstände in Å und Winkel in ° wurden nicht auf bestimmte Modellfälle thermischer Bewegung korrigiert.

Die in den Zeichnungen dargestellten thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen, sofern nicht anders angegeben, einer 50 %-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dabei wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit der isotrope

Temperaturkoeffizient B der Wasserstoffatome in dem Ausdruck $f_T = \exp[-(B/\lambda^2)\sin^2\theta]$ auf 1.0 $Å^2$ fixiert. Die Donor-Akzeptor-Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen sind in den Zeichnungen unterstrichen angegeben.

3. Die Struktur von Fluorwasserstoff

Fluorwasserstoff ist die wohl einfachste binäre, in ihrem Verhalten von starken Wasserstoffbrücken geprägte Verbindung, die nicht zuletzt aus diesem Grund immer schon Gegenstand ganz unterschiedlich orientierter Untersuchungen war, von der theoretischen bis zur anwendungsbezogenen Seite.

Schwierigkeiten bereitet die experimentelle Arbeit mit Fluorwasserstoff wegen seiner außerordentlichen Aggressivität, vor allem gegenüber den im Labor üblichen Glasgeräten, so daß nur einige Edelmetalle und durch Passivierung geschützte unedle Metalle sowie heute vor allem hochpolymere, perfluorierte Kunststoffe als Gefäßmaterialien verwendbar sind. Dies mag mit ein Grund für das auch heute noch unvollständige Bild über die Struktur des festen und flüssigen Fluorwasserstoffs sein.

So wurde in dieser Arbeit auch der Versuch einer vollständigen Strukturbestimmung des Fluorwasserstoffs unternommen, da einmal Fluorwasserstoff die zentrale Substanz dieser Arbeit darstellt und zum anderen die Kenntnis dieser Struktur für die Strukturchemie von Wasserstoffbrücken von grundlegender Bedeutung ist. Die Lagen der Fluoratome und ihre Verknüpfung über Wasserstoffbrücken zu gewinkelten Ketten waren aus der mit photographischen Methoden durchgeführten Röntgenstrukturanalyse von Atoji & Lipscomb (1954) bekannt, während mit den heutigen verbesserten Methoden auch die Lokalisierung der Wasserstoffatome möglich sein sollte.

Eine an Deuteriumfluorid-Pulver durchgeführte Neutronenbeugungsanalyse (Johnson, Sandor & Arzi, 1975) läßt für diese Substanz zunächst eine sehr ähnliche Anordnung der Fluoratome erkennen. Die Deuteriumatome erwiesen sich als so angeordnet, daß die Wasserstoffbrücken F-D···F in benachbarten Ketten und damit in allen Ketten von gleicher Polarität sind (Parallelmodell, Raumgruppe $Cmc2_1$, s. auch

Abb. 3.1 für HF auf S. 22). Zwei weitere Modelle, von Atoji und Lipscomb (1954) auch schon für HF diskutiert, konnten verworfen werden: entgegengesetzte Polarität der Wasserstoffbrücken in benachbarten Ketten (Antiparallelmodell, Raumgruppe Pnma mit anderer Standardaufstellung) und statistische Anordnung der D-Atome auf jeweils eine von zwei möglichen Lagen (Disordermodell, Raumgruppe Cmcm).

Zur Neubestimmung der Struktur von nichtdeuteriertem Fluorwasserstoff wurde wasserfreier Fluorwasserstoff an einer aus PTFE-Schläuchen bestehenden Vakuumlinie aus einem Vorratsgefäß in einen einseitig zugeschmolzenen und mit Wachs an die Vakuumlinie angeklebten Polyethylenschlauch einkondensiert, dieser abgeschmolzen und nach dem üblichen Verfahren zur Einkristallzucht auf dem Diffraktometer montiert. Die Substanz erstarrte schon bei geringer Unterkühlung unter ihren Schmelzpunkt von -83°C polykristallin, und die Schwierigkeit beim anschließenden Miniatur-Zonenschmelzen bestand nun darin, für eine entsprechende Keimauslese zu sorgen, was aber durch mehrmalige Wiederholung der Kristallzucht wenige Grade unterhalb des Schmelzpunkts gelang. Um die thermische Bewegung der Atome möglichst weitgehend einzufrieren, wurde der erhaltene Einkristall anschließend auf -146°C abgekühlt. Tab. 3.1 enthält die ermittelten kristallographischen Daten sowie Angaben zur Messung der Intensitäten und Verfeinerung der Struktur.

Die Achsaufnahmen ergaben die Lauegruppe mmm, und mit den Auslöschungsgesetzen

hkl: nur vorhanden für h+k = 2n

und h0l: nur vorhanden für l = 2n

schienen die einzig möglichen Raumgruppen Cmcm oder $Cmc2_1$ zu sein. Da aber insgesamt fünf der durch die C-Zentrierung eigentlich ausgelöschten Reflexe Intensitäten knapp oberhalb der Signifikanzgrenze von 1.96 σ_I besaßen, konnte das Antiparallelmodell in der Raumgruppe Pnma nicht völlig ausgeschlossen werden. Daher wurden alle drei vorgeschlagenen Modelle jeweils mit anisotropem Temperaturfaktor für das

Tab. 3.1 Angaben zur Kristallographie, Datensammlung und Verfeinerung

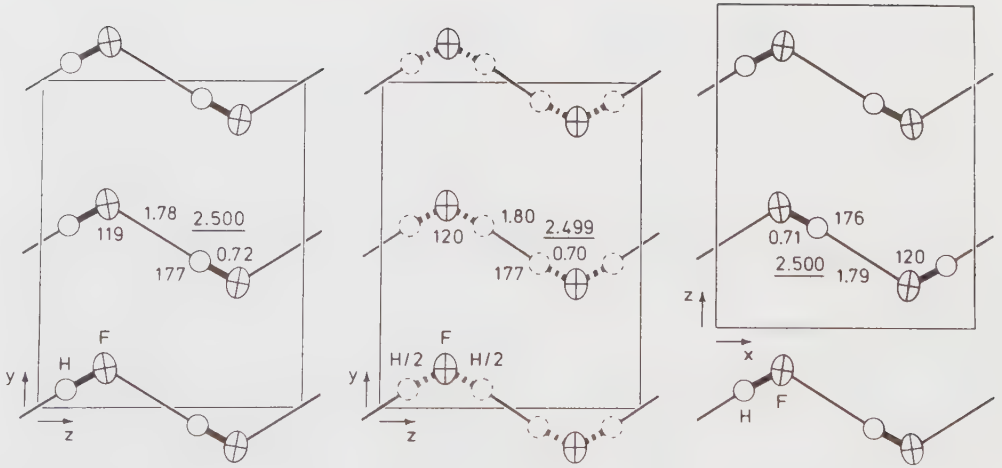
Substanz	HF		
Schmelzpunkt	-83°C		
Meßtemperatur	-146°C		
Kristallsystem	orthorhombisch		
	Parallelmodell	Disordermodell	Antiparallelmodell
Raumgruppe; Z	$Cmc2_1$; 4	Cmcm; 4	Pnma; 4
Gitterkonstanten bei Meßtemperatur	a = 3.382(3) Å b = 5.349(4) c = 4.290(3)		a = 4.290(3) Å b = 3.382(3) c = 5.349(4)
Dichte (ber.)	ρ = 1.71 g/cm^3		
$2\theta_{max}$	70°		
Bewichtungsschema	c = 0.0	c = 0.0	c = 0.0
variierte Parameter	9	8	10
beobachtete/symmetrie-unabhängige Reflexe	99 / 102	99 / 102	104 / 192
R / R'	0.023 / 0.023	0.023 / 0.024	0.027 / 0.104
R_w / R'_w	0.030 / 0.030	0.033 / 0.033	0.036 / 0.050

Fluoratom und isotropem für das Wasserstoffatom getestet. Da dessen Beitrag zu den Strukturamplituden zwar signifikant, aber doch relativ gering ist und da ferner je zwei Modelle in der Besetzung der insgesamt möglichen Lagen der Wasserstoffatome zur Hälfte übereinstimmen, konnten alle drei Modelle verfeinert werden, was unter vergleichbaren Bedingungen geschah.

Das erhaltene Minimum des R_w-Wertes für das Parallelmodell (Tab. 3.1) zeichnet dieses nach dem Signifikanztest von Hamilton (International Tables, Vol. IV, 1974) mit mehr als 99.5 % Wahrscheinlichkeit vor dem nächstbesten Modell aus, als das zudem konsistenterweise das Disordermodell resultierte. Schließlich zeigte eine abschließende Differenz-Fouriersynthese für das Parallelmodell keine signifikante Restelektronendichte an der jeweils zweiten Wasserstoffposition der anderen Modelle. Fester Fluorwasserstoff ist damit auch bezüglich der Lagen der Wasserstoffatome wahrscheinlich isotyp zu Deuteriumfluorid. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen zur Bandstruktur durch Merkel & Blumen (1977). Es könnte am besten durch weitere Untersuchungen überprüft werden wie z.B. durch Einkristall-Neutronenbeugungsanalyse (noch genauere Lokalisierung der Wasserstoffatome) oder durch dielektrische Messungen (mögliche Ferroelektrizität bei polarer Struktur).

Die ermittelten Atomparameter für das Parallelmodell sind in Tab. 3.2 aufgelistet, während Abb. 3.1 alle Modelle mit interatomaren Abständen und Winkeln zeigt.

Wie schon von Atoji & Lipscomb (1954) beschrieben, besteht die Struktur aus gewinkelten Ketten von Fluoratomen im Abstand von 2.500 Å. In der annähernd linearen, die Fluoratome verknüpfenden Wasserstoffbrücke befindet sich das Wasserstoffatom in einer nicht zentrierten Lage, also einem Fluoratom zugeordnet. Die Ketten werden somit aus diskreten Fluorwasserstoffmolekülen gebildet, mit einer gleichsinnigen Ausrichtung aller Wasserstoffatome in den



Parallelmodell	Disordermodell	Antiparallelmodell
Protonen geordnet	Protonen fehlgeordnet	Protonen geordnet
$Cmc2_1$, $R_w = 0.030$	$Cmcm$, $R_w = 0.033$	$Pnma$, $R_w = 0.036$

Abb. 3.1 Verschiedene Modelle zur Struktur von Fluorwasserstoff

Tab. 3.2 Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å^2]

Atom	x	y	z	B
F	0	0.1200(1)	0.25	2.55(2)
H	0	0.055(5)	0.104(6)	3.3(5)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
F	4.34(4)	2.13(3)	1.18(3)	0	0	-0.17(4)

---

parallel verlaufenden Ketten. Der an den Fluoratomen auftretende Winkel H•••F-H von 119° bzw. F••••F••••F von 118.20° bestätigt den von Atoji & Lipscomb (1954) berichteten Wert. Auch in den später zu behandelnden komplexen Hydrogenfluoridanionen werden ähnliche Werte gefunden, während er in der Gasphase mit Elektronenbeugung (Bauer, Beach & Simons, 1939) zu 140° bestimmt wird. Zwischen den Ketten bestehen keine nennenswerten Wechselwirkungen, da die kürzesten Fluor-Fluor-Abstände mit 3.065(1) und 3.164(1) Å deutlich größer als die Summe der van-der-Waals-Radien mit 2.7 Å (Pauling, 1973) sind.

4. Das System H_2O-HF

Das schon mehrfach untersuchte Schmelzdiagramm H_2O-HF (Cady & Hildebrand, 1930; Pawlenko, 1964; Ohms, 1979; Mootz, Ohms & Poll, 1981) zeigt intermediäre feste Verbindungen der Zusammensetzungen $H_2O \cdot HF$, $H_2O \cdot 2HF$ und $H_2O \cdot 4HF$, wobei mit der Zusammensetzung 1:2 eine Hochtemperaturphase oberhalb von -103°C, eine Tieftemperaturphase unterhalb dieser Temperatur sowie eine im gesamten untersuchten Temperaturbereich metastabile Phase existieren.

Strukturanalysiert wurden dabei bisher die Phase 1:1 und eine der Phasen mit der Zusammensetzung 1:2 (Ohms, 1979; Mootz, Ohms & Poll, 1981), deren Strukturen durch die Formulierungen H_3OF bzw. H_3OHF_2 beschreibbar sind. Die Zuordnung der letzteren zu einer der obengenannten insgesamt drei beobachteten Phasen dieser Zusammensetzung über den Vergleich ihrer beobachteten Pulverdiagramme mit dem aus der erhaltenen Kristallstruktur berechneten war nicht eindeutig. Im Rahmen dieser Arbeit konnte diese Zuordnung durch Untersuchung der Kristallzuchtbedingungen getroffen werden. Diese führte zu einer genaueren Neubestimmung der schon bekannten Kristallstruktur. Außerdem wurde die Struktur der Phase 1:4 bestimmt.

4.1 Die Struktur von $H_2O \cdot 2HF$

Zur Einkristallzucht wurde eine flüssige Probe der Zusammensetzung 67.6 Mol-% HF in einen Polyethylenschlauch eingeschmolzen und auf dem Diffraktometer mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Bei der anschließenden langsamen Erwärmung kristallisierte die anfänglich glasartig erstarrte Substanz, und das so erhaltene Pulver konnte dann durch wiederholtes Miniatur-Zonenschmelzen in einen Einkristall umgewandelt werden. Mit Polaroid-Rotationsaufnahmen vor, im Verlaufe und nach der Zucht konnte zunächst das schon mit

Tab. 4.1 Angaben zur Kristallographie, Datensammlung und Verfeinerung

Substanz	$H_2O \cdot 2HF$ (Hochtemperaturphase)
Schmelzpunkt	-78°C (Zersetzung)
Meßtemperatur	-100°C
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe; Z	$P2_1/c$; 4
Gitterkonstanten	a = 3.477(1) Å
bei Meßtemperatur	b = 6.024(1)
	c = 11.358(3)
	β = 96.70(2)°
Dichte (ber.)	ρ = 1.63 g/cm^3
$2\theta_{max}$	80°
Bewichtungsschema	c = 0.015
variierte Parameter	44
beobachtete/symmetrie-unabhängige Reflexe	1356 / 1464
R / R'	0.032 / 0.034
R_w / R'_w	0.050 / 0.050

Guinier-Simon-Technik beobachtete Verhalten der Substanz bestätigt werden, daß sich aus dem durch Abschrecken erhältlichen Glas primär die Phase 1:2/meta bildet. Deren Umwandlung im festen Zustand in eine der stabilen Phasen wurde nie beobachtet, erfolgt aber in die Phase 1:2/hoch durch wiederholtes Auf- oder Anschmelzen unter den angewandten Bedingungen der Einkristallzucht. Daraus ergibt sich eindeutig die Zuordnung des nachfolgend strukturanalysierten Einkristalls zur Phase 1:2/hoch. Nach der Kristallzucht bei ca. -85°C wurde die Probe nur bis -100°C abgekühlt, um die unterhalb von -103°C mögliche, aber nie beobachtete Umwandlung 1:2/hoch in 1:2/tief auszuschließen. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zur Messung der

Intensitäten und Verfeinerung der Struktur finden sich in Tab. 4.1.

Bei der Strukturlösung wurden die aus der Erstbestimmung bekannten Nichtwasserstoffatomlagen vorgegeben. Die erfolgreiche Verfeinerung sowie die anschließende Lokalisierung der Wasserstoffatome mittels Differenz-Fouriersynthese bestätigten die Struktur der Erstbestimmung und damit auch deren Zugehörigkeit zur Phase 1:2/hoch. Der wesentliche Unterschied zur ersten Strukturanalyse, bei der der Kristall während der Datensammlung verlorengegangen war, liegt vor allem in den auf ein Drittel bis ein Viertel reduzierten Standardabweichungen aufgrund eines genaueren und umfangreicheren Datenmaterials. Die gefundenen Atomparameter sind in Tab. 4.2 gelistet, und die interatomaren Abstände und Winkel können der Abb. 4.1 entnommen werden.

Tab. 4.2 Atomkoordinaten und thermische Parameter [$Å^2$]

Atom	x	y	z	B
F(1)	-0.02593(11)	0.25128(6)	0.44554(3)	2.45(1)
F(2)	0.19930(10)	0.49306(5)	0.30495(3)	2.03(1)
O	0.46089(11)	0.33588(6)	0.13037(3)	1.88(1)
H(1)	0.033(4)	0.339(3)	0.392(1)	4.4(3)
H(3)	0.316(5)	0.303(3)	0.072(1)	4.6(3)
H(4)	0.564(4)	0.205(2)	0.151(1)	3.1(2)
H(5)	0.356(4)	0.390(2)	0.189(1)	2.9(2)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
F(1)	2.75(1)	2.85(1)	1.73(1)	-0.70(1)	0.22(1)	0.48(1)
F(2)	2.59(1)	2.08(1)	1.46(1)	-0.22(1)	0.42(1)	-0.05(1)
O	2.17(1)	1.92(1)	1.59(1)	0.09(1)	0.38(1)	-0.03(1)

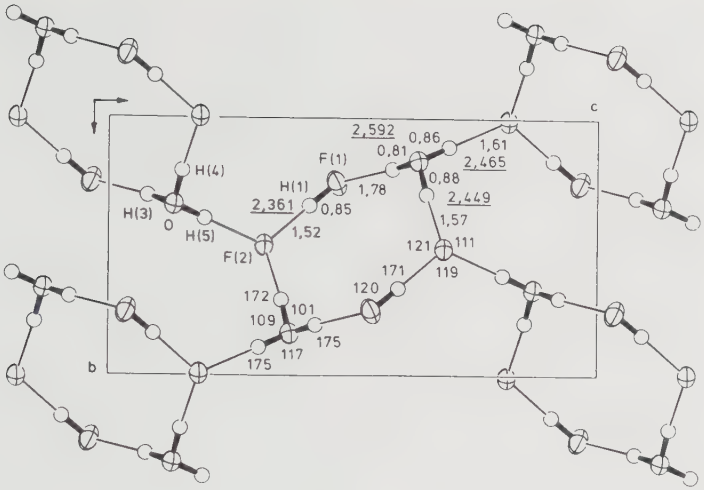


Abb. 4.1 Ausschnitt aus einer Schicht von $H_3O[F(HF)]$ (1:2/hoch) mit Atomabständen [Å] und Winkeln [°]. Die geschätzten Standardabweichungen betragen 0.001 Å für die unterstrichenen Abstände F····F und O····F, 0.012-0.016 Å für alle Abstände unter Beteiligung von Wasserstoffatomen und 0.7-1.7° für die angegebenen Winkel.

Im Unterschied zur Erstbestimmung kann die Struktur nun nicht nur als H_3OHF_2 formuliert werden, sondern aufgrund der genauer bestimmten und deutlicher aus dem Zentrum der F-H···F-Brücke gerückten Lage des Wasserstoffatoms auch als $H_3O[F(HF)]$. Für diese Formulierung spricht auch der mit 2.361 Å für ein Hydrogendifluoridanion sehr lange F····F-Abstand sowie die Tatsache, daß F(2) als Akzeptor für drei Wasserstoffbrücken fungiert (F^--Anion), während F(1) nur eine Wasserstoffbrücke akzeptiert, dafür aber in einer

zweiten als Donor wirkt (HF-Molekül). In Übereinstimmung mit dieser Deutung ist die Brücke O-H(3)•••F(1) mit 2.592 Å deutlich länger und damit schwächer als die beiden Brücken O-H(1)•••F(2) und O-H(2)•••F(2) mit 2.449 bzw. 2.465 Å. Die Abstände O-H bzw. H•••F verhalten sich entsprechend.

Um auch die anderen in dieser Arbeit untersuchten in Länge und Stärke unterschiedlichen F-H•••F-Wasserstoffbrücken schon in der Formulierung der jeweiligen Verbindung zu kennzeichnen und so deren Struktur zumindest anzudeuten, sollen generell folgende Schreibweisen benutzt werden:

- Die an das eigentliche Zentrum des komplexen Hydrogenfluoridanions gebundenen Fluorwasserstoffmoleküle werden in runde Klammern gesetzt und das so resultierende komplexe Anion wird dann von eckigen Klammern umschlossen. Die F••••F-Abstände müssen hierbei deutlich kürzer als der im molekularen Fluorwasserstoff mit 2.500 Å gefundene Abstand sein. Das Zentrum eines solchen Anions kann außer von einem Fluoridion F^- auch von einem Hydrogendifluoridanion HF_2^- gebildet werden, wenn dieses aufgrund seines sehr kurzen F••••F-Abstandes mit annähernd zentriertem Wasserstoffatom als geschlossene Einheit betrachtet werden muß. Daraus ergeben sich bei vorgegebener Zusammensetzung folgende mögliche Schreibweisen: $[F(HF)_n]^-$ oder $[HF_2(HF)_{n-1}]^-$.
- Ein Fluorwasserstoffmolekül mit einem F••••F-Abstand in der Größenordnung des im Fluorwasserstoff selbst ermittelten Abstandes wird als Kristallfluorwasserstoff (in Anlehnung an den Begriff Kristallwasser bei Hydraten) in Addukt-Schreibweise mit "•" an das komplexe Hydrogenfluoridanion angehängt: $[...]^-$•HF.

Die neben den hier erläuterten Strukturformeln in dieser Arbeit auch benutzten Komponentenformeln wie z.B. H_2O•2HF sind strukturneutrale Bezeichnungen.

Aus den obigen Ausführungen folgt nun für die hier behandelte Hochtemperaturphase von H_2O•2HF, daß sie aufgrund des großen Abstandes F(1)••••F(2) nicht als $H_3O[HF_2]$,

sondern besser als $H_3O[F(HF)]$ zu formulieren ist.

Zwischen den einzelnen Schichten der Struktur bestehen keine wesentlichen Wechselwirkungen, da der kürzeste interatomare Abstand, zwischen einem Atom F(1) und einem Sauerstoffatom, mit 2.956 Å deutlich über der Summe der van-der-Waals-Radien mit 2.75 Å (Pauling, 1973) liegt.

Über die Bildungsbedingungen der einzelnen festen Phasen $H_2O \cdot 2HF$ können jetzt auch aufgrund der Guinier-Simon-Aufnahmen folgende Aussagen getroffen werden:

1) Die metastabile Phase bildet sich bevorzugt nach dem Abschrecken der Schmelze aus dem so erhaltenen Glas und wandelt sich wegen kinetischer Hemmung nur über die Schmelze in die stabile Hochtemperaturphase um.
2) Die Hochtemperaturphase ist durch relativ langsames Abkühlen der Schmelze erhältlich und natürlich durch Erwärmung der Tieftemperaturphase über die Umwandlungstemperatur von -103°C.
3) Die Tieftemperaturphase bildet sich wegen kinetischer Hemmung bei Abkühlung der Hochtemperaturphase nicht zurück. Sie entsteht nur bei der Kristallisation einer unter die Umwandlungstemperatur unterkühlten Schmelze, so auch meistens statt der metastabilen Phase bei Abschreckung bzw. schneller Abkühlung größerer Probenmengen in DTA-Ampullen.

Daraus folgt, daß eine erfolgreiche Einkristallzucht der metastabilen wie der Tieftemperaturphase sehr schwierig sein sollte, was die Zuordnung der strukturanalysierten Form zur Hochtemperaturphase noch unterstreicht. Eine Möglichkeit, die Tieftemperaturform in Zukunft doch noch einkristallin für eine Strukturanalyse zu erhalten, besteht darin, unter Inkaufnahme des Auftretens auch der Phase 1:4 eine Probe mit etwa 75 Mol-% HF zur Kristallzucht einzusetzen, da deren Liquidustemperatur sich schon deutlich der Umwandlungstemperatur annähert.

4.2 Die Struktur von $H_2O \cdot 4HF$

Bei der Einkristallzucht der kongruent bei -100°C schmelzenden Phase $H_2O \cdot 4HF$ wurde eine Probe der Zusammensetzung 81.4 Mol-% HF wie üblich abgeschreckt und anschließend durch mehrmaliges Miniatur-Zonenschmelzen aus dem polykristallinen Material bei -113°C Gasstromtemperatur ein Einkristall gezogen. Dabei wurde die Schmelzzone nur von unten nach oben über die Probe bewegt, um das Einkristallisieren von kleinen Luftblasen zu verhindern, die bei Temperaturänderungen im Gasstrom durch ihre Volumenänderungen Risse im Kristall verursachten. Außerdem wurde nach der Zucht keine Absenkung der Temperatur vorgenommen, um ein Auskristallisieren auch von HF am eutektischen Punkt zu vermeiden. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zur Intensitätsmessung und Verfeinerung der Struktur stehen in Tab. 4.3.

Das Phasenproblem wurde mit Direktmethoden (Programm MULTAN, E-XTL-System) gelöst, und eine Differenz-Fouriersynthese nach Verfeinerung der Nichtwasserstoffatomlagen mit anisotropen Temperaturfaktoren lieferte alle Wasserstoffatomlagen, die unter isotroper Behandlung anschließend mit in die Verfeinerung einbezogen wurden. Die ermittelten Parameter sowie die daraus resultierenden interatomaren Abstände und Winkel sind in Tab. 4.4 und Abb. 4.2 aufgeführt.

Die Bauelemente der Struktur, das Oxonium-Ion H_3O^+ und ein als unverzweigte endliche Kette vorliegendes Trihydrogentetrafluoridanion sind über ausnahmslos recht gestreckte Wasserstoffbrücken (F-H···F: 167-174°) zu zentrosymmetrischen Sechs- und Achtringen verbunden, die alternierend, über die gemeinsame Brücke O-H(6)···F(2) verknüpft, ein eindimensional unendliches Band parallel zur kristallographischen Richtung [211] bilden (s. Abb. 4.2).

Tab. 4.3 Angaben zur Kristallographie, Datensammlung und Verfeinerung

Substanz	$H_2O \cdot 4HF$
Schmelzpunkt	-100°C
Meßtemperatur	-113°C
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe; Z	$P\bar{1}$; 2
Gitterkonstanten	a = 5.574(1) Å
bei Meßtemperatur	b = 6.429(3)
	c = 6.874(2)
	α = 115.79(3)°
	β = 96.63(2)
	γ = 108.79(3)
Dichte (ber.)	ρ = 1.63 g/cm^3
$2\theta_{max}$	76°
Bewichtungsschema	c = 0.016
variierte Parameter	70
beobachtete/symmetrie-unabhängige Reflexe	1942 / 2170
R / R'	0.049 / 0.052
R_w / R'_w	0.080 / 0.081

Der kürzeste zwischen zwei Bändern auftretende Abstand zwischen einem F(1)- und einem O-Atom ist mit 2.857 Å größer als die Summe der van-der-Waals-Radien mit 2.75 Å, was auf vergleichsweise geringe Wechselwirkungen zwischen den Bändern schließen läßt.

Bei der Betrachtung der verschiedenen Abstände O····F und F····F innerhalb eines Bandes fällt die Sonderstellung des Atoms F(4) auf. Während die Abstände F(1)····F(2) und F(3)····F(2) sowohl untereinander als auch mit dem Abstand F(1)····F(2) der Phase $H_2O \cdot 2HF$ vergleichbar sind, ist der

Tab. 4.4 Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å^2]

Atom	x	y	z	B
F(1)	0.8275(1)	0.8635(2)	0.7512(1)	3.00(2)
F(2)	0.5343(1)	0.7379(1)	0.4017(1)	2.52(2)
F(3)	0.0855(1)	0.6757(1)	0.3647(2)	3.21(2)
F(4)	-0.2980(1)	0.2595(1)	0.1543(2)	3.35(2)
O	0.7098(1)	0.7760(1)	0.1096(1)	2.16(2)
H(1)	0.724(5)	0.822(5)	0.642(4)	4.7(5)
H(3)	0.255(5)	0.696(4)	0.386(4)	4.3(5)
H(4)	-0.167(5)	0.389(4)	0.224(4)	4.0(4)
H(5)	0.863(4)	0.886(4)	0.147(3)	3.4(4)
H(6)	0.639(5)	0.779(5)	0.248(4)	5.5(6)
H(7)	0.595(6)	0.784(5)	0.025(5)	5.3(5)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
F(1)	1.72(2)	4.31(3)	2.46(2)	0.20(2)	0.12(2)	2.15(2)
F(2)	1.70(2)	3.18(3)	2.23(2)	0.42(2)	0.25(1)	1.49(2)
F(3)	1.59(2)	3.05(3)	4.32(4)	0.55(2)	0.26(2)	1.74(3)
F(4)	1.90(2)	2.62(3)	4.40(4)	0.40(2)	-0.74(2)	1.62(2)
O	1.80(2)	2.44(2)	2.07(2)	0.49(2)	0.11(2)	1.39(2)

Abstand F(4)····F(3) mit 2.460 Å deutlich länger und eher dem F····F-Abstand in reinem Fluorwasserstoff vergleichbar. Auch der Abstand O····F(4) ist mit 2.637 Å etwas verlängert und unterstreicht die relativ geringe Donator- und Akzeptorstärke des Atoms F(4). Im Gegensatz dazu ist der Abstand O····F(2) mit 2.403 Å kürzer als die bisherigen dieser Abstände, was auf die gute Akzeptorqualität des "Fluoridanions" F(2) hinweist. In dieser sehr starken, kurzen Wasserstoffbrücke tendiert auch das Wasserstoffatom schon deutlich zur Mittelposition einer zentrierten Brücke. Aufgrund dieser strukturellen Befunde sollte die Formulierung

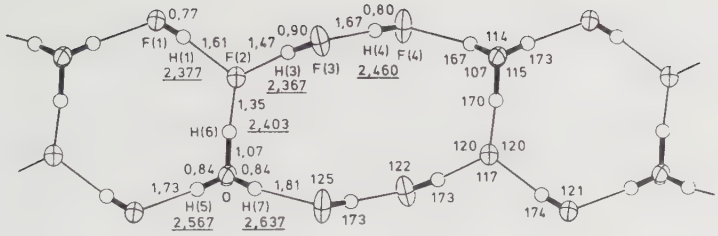


Abb. 4.2 Ausschnitt aus einem Band von $H_3O[F(HF)_2]\cdot HF$ mit Atomabständen [Å] und Winkeln [°].
Die geschätzten Standardabweichungen betragen 0.001 Å für die unterstrichenen Abstände F····F und O····F, 0.03 Å für Abstände unter Beteiligung von Wasserstoffatomen und 1.4-3.1° für die angegebenen Winkel.

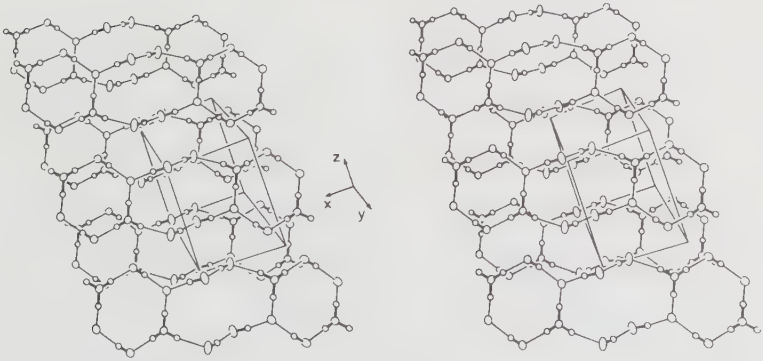


Abb. 4.3 Stereoskopische Darstellung von mehreren Bändern der Phase $H_2O\cdot 4HF$ mit Elementarzelle.

$H_3O[F(HF)_2]\cdot HF$ die beste Beschreibung der Struktur darstellen.

5. Das Schmelzdiagramm D_2O-DF

Im Zusammenhang mit den bei den Untersuchungen im System H_2O-HF schon erzielten Ergebnissen und noch nicht bestimmten Strukturen erschien die Untersuchung des volldeuterierten Systems D_2O-DF aus mehreren Gründen interessant.

Die in der Literatur wiederholt behandelten geometrischen Unterschiede "normaler" und deuterierter Wasserstoffbrücken (z.B. Hamilton & Ibers, 1963; Ibers, 1964; Emsley, Jones & Kuroda, 1981; Singh & Wood, 1969) zeigen keine einheitliche Tendenz bezüglich einer Verlängerung oder Verkürzung des Donator-Akzeptor-Abstandes und damit einer Schwächung oder Verstärkung der Wasserstoffbrücke durch den Ersatz von Wasserstoff durch Deuterium. Einmal wurden bei praktisch allen diesen Untersuchungen, gemessen an den beiden hier verwendeten Komponenten Wasser und Fluorwasserstoff, relativ kompliziert aufgebaute Substanzen verwendet, wobei unter Umständen die nicht abzuschätzenden Einflüsse der nicht direkt an der Wasserstoffbrücke beteiligten Atome den schwachen Isotopeneffekt völlig verschleiern können. Zum anderen handelt es sich dabei fast ausschließlich um Wasserstoffbrücken O-H•••O, während die hier auftretenden Brücken vom Typ O-H•••F und F-H•••F sind.

Die beobachtete Prägung der im System H_2O-HF bisher untersuchten Strukturen durch starke Wasserstoffbrücken läßt als Isotopeneffekt im perdeuterierten System aber auch Änderungen von Phasenbeziehungen möglich erscheinen, von Verschiebungen von Stabilitätsbereichen im Schmelzdiagramm über Rollentausch zwischen metastabilen, Hoch- und Tieftemperaturphasen bis zum Verschwinden im System H_2O-HF bekannter und Auftreten neuer Phasen.

Um das bisher noch nicht untersuchte Schmelzdiagramm D_2O-DF aufzuklären, wurden daher als erstes DTA-Messungen an Proben mit 0 bis 100 Mol-% DF im Temperaturbereich von -150°C bis knapp oberhalb der jeweiligen Liquidustemperatur

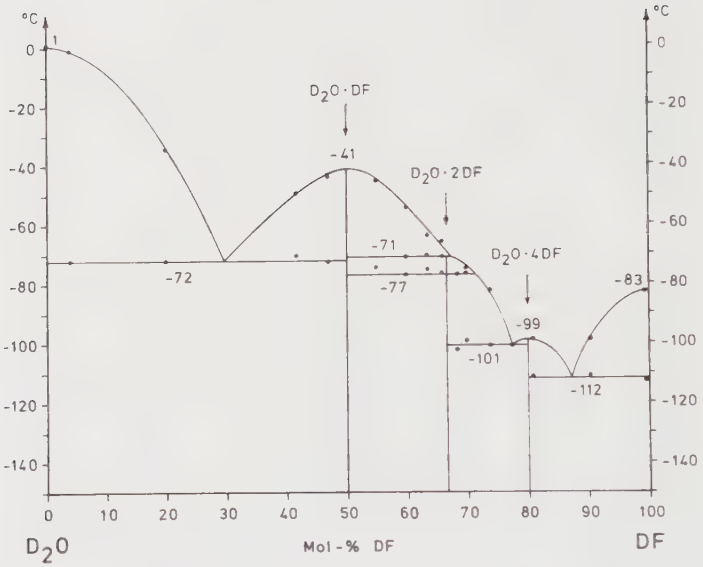


Abb. 5.1 Schmelzdiagramm D_2O-DF

---

durchgeführt. Das in Abb. 5.1 dargestellte Ergebnis zeigt eine weitgehende Übereinstimmung mit dem System H_2O-HF. Es treten auch hier Verbindungen mit den Zusammensetzungen $D_2O \cdot DF$, $D_2O \cdot 2DF$ und $D_2O \cdot 4DF$ auf. Im einzelnen wurden die folgenden thermischen Effekte beobachtet (in Klammern zum Vergleich die entsprechenden Werte des Systems H_2O-HF von Mootz, Ohms & Poll, (1981)):

Schmelzpunkt D_2O	1(0)°C
Eutektikum D_2O - 1:1	-72(-72)°C bei 30(26) Mol-% DF
Schmelzpunkt 1:1	-41(-36)°C
Peritektikum 1:2	-71(-78)°C bei 68(70) Mol-% DF
Eutektikum 1:2 - 1:4	-101(-101)°C bei 78(76) Mol-% DF
Schmelzpunkt 1:4	-99(-100)°C
Eutektikum 1:4 - DF	-112(-113)°C bei 88(87) Mol-% DF
Schmelzpunkt DF	-83(-83)°C

Außerdem tritt bei -77(-103)°C eine Phasenumwandlung der Verbindung $D_2O \cdot 2DF$ auf.

Während es im Bereich der Phase 1:4 keine nennenswerten Unterschiede gibt und die Phase 1:1 lediglich einige Grade tiefer schmilzt als im analogen System H_2O-HF, treten im Bereich der Zusammensetzung 1:2 deutliche Unterschiede zu Tage. Die Umwandlung der Tieftemperatur- in die Hochtemperaturphase tritt hier erst bei -77°C ein und auch der Schmelzpunkt liegt mit -71°C etwas höher.

Die Überprüfung der DTA-Ergebnisse mit Guinier-Simon-Aufnahmen zeigte für die Phase $D_2O \cdot DF$ das auch bei $H_2O \cdot HF$ beobachtete Linienmuster, woraus auf die Isotypie und damit sicher auch Isomorphie der beiden Phasen geschlossen werden kann. Auch für die Phase $D_2O \cdot 4DF$ kann aufgrund der Ähnlichkeit des Beugungsdiagramms zu dem der Phase $H_2O \cdot 4HF$ diese Verwandtschaft angenommen werden. Allerdings kann im Gegensatz zu $H_2O \cdot 4HF$ nach dem Abschrecken der flüssigen Probe auf -170°C und anschließender Rekristallisation bei ca. -133°C ein weiteres, sehr linienarmes Beugungsdiagramm erhalten werden, welches bis zum Schmelzpunkt erhalten bleibt. Da dieses Linienmuster nur aus dem Glas erhältlich ist, nicht dagegen beim langsamen Abkühlen der Schmelze, kann dies durch eine eventuell metastabile zweite Phase $D_2O \cdot 4DF$ erklärt werden.

Im Bereich der Zusammensetzung 1:2 bestehen auch aufgrund der Röntgenuntersuchungen deutliche Abweichungen zum System H_2O-HF. Beugungsbilder ähnlich denen der Phasen 1:2/meta und 1:2/tief dieses Systems wurden hier nicht

beobachtet, wohl aber eines ähnlich dem der Phase 1:2/hoch. Im einzelnen ergibt sich folgendes Bild:

Nach dem Abschrecken der flüssigen Probe zu einem Glas tritt bei langsamer Aufheizung durch Rekristallisation bei etwa -143°C zunächst ein im System H_2O-HF unbekanntes Linienmuster A auf, welches bei -106°C in ein Muster B übergeht, das dem der Phase 1:2/hoch im System H_2O-HF entspricht. Das Muster B wird aber anders als im System H_2O-HF bei -77°C wieder vom Muster A abgelöst, auf das dann beim Überschreiten der Peritektikalen bei -71°C das Beugungsdiagramm der Phase $D_2O \cdot DF$ folgt. Bei langsamer Abkühlung der Schmelze beobachtet man als erstes, wahrscheinlich aufgrund von Unterkühlung, nicht Beugungsdiagramm A, sondern gleich B, welches auch bei weiterer Abkühlung bis -170°C erhalten bleibt. Ein erneutes Aufheizen reproduziert dann die schon im ersten Lauf beobachtete Umwandlung bei -77°C.

Zusätzlich zu dem auch mit DTA festgestellten Auftreten der Tief- und Hochphase unterhalb bzw. oberhalb -77°C kann die Hochphase also über ihr Pulverdiagramm unterhalb -106°C bei Bildung aus dem Glas beobachtet werden. Es bleibt offen, ob sie hier metastabil oder auch wieder stabil ist. In letzterem Fall unterbliebe ihre Bildung aus der schon genannten Tiefphase (sie wäre dann eine weitere!) bei deren Abkühlung nur wegen kinetischer Hemmung.

Weiterhin entspricht die als solche erkannte Tiefphase also der Hochphase im System H_2O-HF, während die Hochphase in letztgenanntem System keine Entsprechung besitzt. Inwieweit Tief- und Hochphase von $D_2O \cdot 2DF$ strukturell miteinander verwandt sind, kann nur die noch ausstehende Kristallstrukturanalyse der Hochphase zeigen. Zukünftige Untersuchungen sollen außerdem die Frage der Stabilität dieser Form unterhalb -106°C und die Stabilitätsverhältnisse im Bereich der Phase $D_2O \cdot 4DF$, möglichst in Kombination mit der Strukturanalyse der dort neu beobachteten Phase, aufklären.

6. Das System NH_3-HF

Die von den verschiedenen Autoren (Ruff & Staub, 1933; Watt & McBride, 1955; Euler & Westrum, 1961; Buettner & Jache, 1963) beschriebenen intermediären festen Phasen des Systems mit den Zusammensetzungen $2NH_3 \cdot HF$, $NH_3 \cdot HF$, $NH_3 \cdot 2HF$, $NH_3 \cdot 3HF$, $NH_3 \cdot 4HF$ und $NH_3 \cdot 6HF$ lassen auch hier die vielfältigen Möglichkeiten der Verbindungsbildung von Fluorwasserstoff erkennen. Dabei ist auch in den Strukturen dieser Verbindungen, soweit noch nicht bekannt, eine Prägung durch Wasserstoffbrücken zu erwarten unter gleichzeitiger Ausbildung komplexer Hydrogenfluoride bei höherem Fluorwasserstoffgehalt. Mittels Strukturanalysen charakterisiert wurden bisher lediglich NH_4F (Adrian & Feil, 1969; Morosin, 1970) und NH_4HF_2 (McDonald, 1960). Um nun geeignete Bedingungen für die Einkristallzucht zum Zwecke der Strukturbestimmung der noch fluorwasserstoffreicheren Phasen zu ermitteln und auch die etwas widersprüchlichen Literaturaussagen bezüglich des HF-reichen Teils des Schmelzdiagramms zu klären, wurde eine erneute Untersuchung mit DTA unternommen.

6.1 Das Schmelzdiagramm NH_3-HF

Die beiden bisherigen Untersuchungen des Schmelzdiagramms NH_3-HF im HF-reichen Teil ab 66.7 Mol-% HF ergaben die Existenz folgender intermediärer fester Phasen:

	Ruff & Staub(1933)	Euler & Westrum(1961)
$NH_3 \cdot 2HF$	Smp. 125°C	Smp. 126.2°C
$NH_3 \cdot 3HF$	Smp. 29°C	-
$NH_3 \cdot 4HF$	Smp. 31°C	Smp. 23.3°C
$NH_3 \cdot 6HF$	Smp. 29°C	Smp. -8.0°C

Beide Untersuchungen wurden, verglichen mit den hier verwendeten Teflonampullen, in relativ voluminösen Kupfergefäßen durchgeführt, was einmal mögliche Reaktionen mit dem Gefäßmaterial und zum anderen aufgrund des großen Probenvolumens eine beschränkte Auflösung der einzelnen thermischen Effekte mit sich bringt.

Die Existenz der von Ruff & Staub (1933) als stabil angegebenen Phase $NH_3 \cdot 3HF$ wird von Euler & Westrum (1961) nicht bestätigt, während in einer Teiluntersuchung des Systems NH_4F-HF-H_2O von Buettner & Jache (1963) diese Phase als metastabil bezeichnet und die Existenz einer zusätzlichen Phase $NH_3 \cdot 5HF$ nicht ausgeschlossen wird. $NH_3 \cdot 5HF$ wurde auch bei einer eigenen versuchten Kristallzucht von $NH_3 \cdot 6HF$ als Einkristall erhalten und durch Strukturbestimmung identifiziert. All dies ließ eine erneute Bearbeitung des Schmelzdiagramms nötig erscheinen. Dabei wurde das System im Konzentrationsbereich von 66.7 Mol-% HF (NH_4HF_2) bis zum reinen Fluorwasserstoff und im Temperaturbereich von -150°C bis zur Schmelze untersucht, und es ergab sich das in Abb. 6.1 dargestellte Schmelzdiagramm mit den folgenden charakteristischen Punkten:

Schmelzpunkt $NH_3 \cdot 2HF$	127°C
Eutektikum $NH_3 \cdot 2HF$-$NH_3 \cdot 4HF$	-4°C bei 77.0 Mol-% HF
Schmelzpunkt $NH_3 \cdot 4HF$	26°C
Peritektikum $NH_3 \cdot 5HF$	-14°C bei 86.0 Mol-% HF
Peritektikum $NH_3 \cdot 8HF$	-95°C bei 90.5 Mol-% HF
Eutektikum $NH_3 \cdot 8HF$-HF	-109°C bei 91.0 Mol-% HF
Schmelzpunkt HF	-83°C

Außerdem wurden bei -62 und -82°C Phasentransformationen der Verbindung $NH_3 \cdot 4HF$ gefunden.

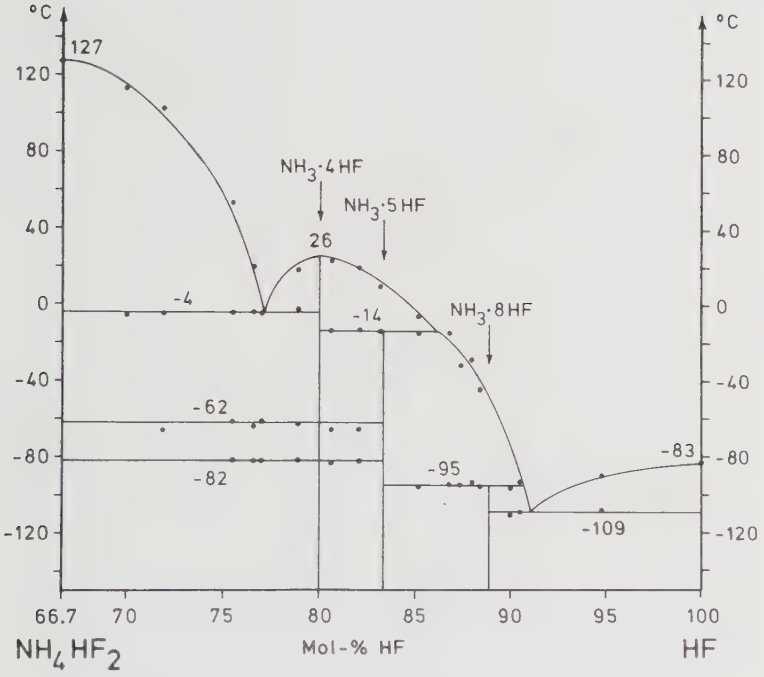


Abb. 6.1 Schmelzdiagramm NH_3-HF im Bereich NH_4HF_2 bis HF und oberhalb -150°C.

Eine feste Verbindung der wahrscheinlichen Zusammensetzung $NH_3 \cdot 3HF$ konnte als metastabile Phase anhand ihrer in DTA in Aufheizung exotherm registrierten Zersetzung sowie durch Beobachtung der Temperaturabhängigkeit ihres Röntgenpulverdiagramms identifiziert werden. Alle Einkristallzuchtversuche dieser Phase scheiterten, da sich schon bei Erwärmung auf Temperaturen oberhalb von ca. -70°C das

zuvor durch rasches Abkühlen der Schmelze erhaltene polykristalline Material dieser Phase in die beiden benachbarten stabilen Phasen umwandelte. Zu Vergleichszwecken wurde das Röntgenbeugungsdiagramm der strukturanalysierten Verbindung KH_2F_3 (Forrester, Senko, Zalkin & Templeton, 1963) berechnet, wobei anstelle des Kaliums der Atomformfaktor des Stickstoffs benutzt wurde. Dieses rein theoretische Diagramm zeigt gewisse Ähnlichkeit mit dem beobachteten, was auf eine mögliche Strukturverwandtschaft von $NH_3 \cdot 3HF$ und KH_2F_3 hinweist.

Mit der Zusammensetzung $NH_3 \cdot 4HF$ existieren insgesamt drei Phasen, die einmal unterhalb von -82°C, zum zweiten im Bereich -82 bis -62°C und drittens oberhalb -62°C bis zur Schmelze ihren jeweiligen Stabilitätsbereich besitzen und sich reversibel ineinander umwandeln lassen. Die Guinier-Simon-Aufnahmen ließen bei Überschreiten der einzelnen Umwandlungstemperaturen keine Änderung im Linienmuster erkennen, so daß die bei den Phasenübergängen ablaufenden Strukturänderungen nur ein geringes Ausmaß besitzen können, was z.B. für manche Ordnungs-Unordnungs-Übergänge des Ammoniumions zutrifft. Die Struktur bei -123°C wurde in dieser Arbeit bestimmt.

Die beiden neu ins Schmelzdiagramm aufgenommenen Verbindungen $NH_3 \cdot 5HF$ und $NH_3 \cdot 8HF$ schmelzen inkongruent bei -14 bzw. -95°C und ihre Strukturen wurden ebenfalls in dieser Arbeit bestimmt.

Nicht bestätigt wurde die von Euler & Westrum (1961) beschriebene Phase $NH_3 \cdot 6HF$, die bei -8°C kongruent schmelzen sollte. Da aber im Bereich von ca. 85 bis über 90 Mol-% HF die Gleichgewichtseinstellung bei den tiefen Temperaturen nur sehr zögernd und unvollständig erfolgte, kann nicht mit letzter Sicherheit die Existenz einer solchen, dann allerdings bei tiefer Temperatur inkongruent schmelzenden Phase ausgeschlossen werden. Da bei den DTA-Untersuchungen der Effekt bei -109°C mit einer gewissen Streubreite auch über die Verbindung $NH_3 \cdot 8HF$ hinaus bis ca. 85 Mol-% HF

gemessen werden kann, könnte als Alternative zu der in Abb. 6.1 gezeigten Interpretation der Effekt bei -95°C als inkongruentes Schmelzen einer Phase $NH_3 \cdot 6HF$ gedeutet werden, während die Phase $NH_3 \cdot 8HF$ dann knapp oberhalb der Eutektikalen bei -109°C inkongruent schmelzen müßte. Aufgrund der beschränkten Auflösung der DTA-Apparatur würden diese beiden dicht aufeinanderfolgenden Effekte dann gemeinsam in Form eines einzigen registriert werden. Da auch ein mehrstündiges Tempern der Proben in der DTA-Apparatur bei -125°C keine eindeutige Aussage lieferte, wurden eine Reihe von Proben aus dem Bereich 85 bis 90 Mol-% HF zusätzlich mit der Guinier-Simon-Technik untersucht. Die Auswertung dieser Röntgenpulveraufnahmen ergab, daß sich beim Abschrecken der flüssigen Proben auf ca. -170°C sofort kristallines Material der Phase $NH_3 \cdot 5HF$ bildet, in das freier Fluorwasserstoff röntgenamorph eingelagert sein muß. Erst bei Temperaturerhöhung auf ca. -140°C tritt auch das Linienmuster von kristallinem Fluorwasserstoff auf, der sich dann bei weiterer Temperatursteigerung mit der Verbindung $NH_3 \cdot 5HF$ langsam zu $NH_3 \cdot 8HF$ umsetzt. Da diese Fest-Fest-Reaktion aber offensichtlich für DTA-Bedingungen zu langsam fortschreitet, kann dort die Bildung der Phase $NH_3 \cdot 8HF$ im größeren Umfang erst nach Überschreiten der Eutektikalen bei -109°C im Fest-Flüssig-Gebiet erfolgen.

Lediglich ein einziges Mal wurde bei den Guinier-Simon-Untersuchungen neben den bekannten Linien der Phase $NH_3 \cdot 5HF$ ein bisher unbekanntes Beugungsdiagramm beobachtet, welches aber wahrscheinlich einer nur zufällig entstandenen metastabilen Phase zuzuordnen sein dürfte, da sich dieses Linienmuster nicht reproduzieren ließ.

Ein weiteres Indiz für die Nichtexistenz einer stabilen festen Phase zwischen $NH_3 \cdot 5HF$ und $NH_3 \cdot 8HF$ sind die in noch ungenauer Kenntnis des Schmelzdiagramms unternommenen Einkristallzuchtversuche in diesem Bereich, die stets entweder zu $NH_3 \cdot 5HF$ oder zu $NH_3 \cdot 8HF$ führten.

Die zu den Ergebnissen von Euler & Westrum (1961) bestehenden Unterschiede lassen sich zum Teil dadurch erklären, daß diese Autoren bei ihren Messungen bzw. Interpretationen den Temperaturbereich unter -50°C bis zur Zusammensetzung $NH_3 \cdot 4HF$ und unter -110°C bis zum reinen Fluorwasserstoff ausschlossen. So konnte die metastabile Phase $NH_3 \cdot 3HF$ von ihnen nicht entdeckt werden. Die Diskrepanzen im Bereich $NH_3 \cdot 5HF$ - $NH_3 \cdot 6HF$ sind eventuell durch hier zu niedrig gemessene Liquidustemperaturen zu erklären, die so die Existenz eines eutektischen Punktes vortäuschten. Durch die wahrscheinlich geringe Auflösung der von den genannten Autoren benutzten Meßapparatur wurden die beiden thermischen Effekte bei -109 und -95°C von ihnen als ein einziger bei -101°C registriert und so die Verbindung $NH_3 \cdot 8HF$ übersehen. - Die hier berichteten Phasenbeziehungen beruhen überdies nicht allein auf DTA-Messungen wie bei Euler & Westrum (1961), sondern werden durch die schon beschriebenen Röntgenpulveruntersuchungen nach der Guinier-Simon-Technik und die Strukturanalysen an Einkristallen des Systems untermauert.

6.2 Die Struktur von $NH_3 \cdot 4HF$

Die für die Einkristallzucht auf dem Diffraktometer benutzte Probe mit einem Gehalt von 80.8 Mol-% HF wurde nach dem üblichen Abfüllen in Polyethylenschlauch und Lindemannkapillare auf dem Diffraktometer mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt und das erhaltene polykristalline Material mittels Miniatur-Zonenschmelzens bei -3°C in einen Einkristall umgewandelt. Obwohl aus den DTA-Experimenten zwei Phasenumwandlungen bei -62 und -82°C bekannt waren, wurde der Versuch unternommen, den vorhandenen Einkristall auf -123°C abzukühlen, da die bei den Phasenübergängen ablaufenden Strukturveränderungen wie oben erwähnt nur ein geringes Ausmaß besitzen sollten. Die gefundenen kristallo-

Tab. 6.1 Angaben zur Kristallographie, Datensammlung und Verfeinerung

Substanz	$NH_3 \cdot 4HF$	
Schmelzpunkt	26°C	
Meßtemperatur	-123°C	
Kristallsystem	hexagonal	rhomboedrisch
Raumgruppe; Z	R3c; 6	R3c; 2
Gitterkonstanten	a = 7.721(2) Å	a = 6.037(1) Å
bei Meßtemperatur	c = 12.212(2)	α = 79.51(1)°
Dichte (ber.)	ρ = 1.53 g/cm^3	
$2\theta_{max}$	65°	
Bewichtungsschema	c = 0.015	
variierte Parameter	25	
beobachtete/symmetrie-unabhängige Reflexe	249 / 251	
R / R'	0.016 / 0.016	
R_w / R'_w	0.024 / 0.024	

graphischen Daten und Angaben zur Intensitätsmessung sowie zur Verfeinerung der Struktur finden sich in Tab. 6.1.

Aufgrund der bei hexagonaler Aufstellung gefundenen Auslöschungsgesetze

hkl: nur vorhanden für -h+k+l=3n

und $h\bar{h}l$: nur vorhanden für l=2n

ergaben sich die möglichen Raumgruppen R3c und $R\bar{3}c$, wobei letztere aufgrund der Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle zu gewissen Einschränkungen der Lage und der Eigensymmetrie der einzelnen Bauelemente, aber auch zu einer deutlich einfacheren Strukturlösung führt. So läßt sich das erwartete Bauelement NH_4^+ nur auf die Lage 6b mit der Symmetrie $\bar{3}$ unterbringen, was natürlich eine Fehlordnung der Wasserstoffatome mit sich bringt. Das Trihydrogentetrafluoridanion muß dann planar sein und die Symmetrie 32

besitzen mit dem zentralen Fluoratom in der Position 6a mit obiger Symmetrie und drei äquivalenten terminalen Fluoratomen auf den zweizähligen Drehachsen der Raumgruppe. Der einzige zu bestimmende Ortsparameter von Nichtwasserstoffatomen ist somit die x-Koordinate des terminalen Fluoratoms, die aufgrund der Achslänge und eines geschätzten Abstandes F····F von 2.4 Å zu x=0.311 vorgegeben werden kann.

Nach Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit isotropen und anisotropen thermischen Parametern ergab sich ein R-Faktor von 0.108, und in der nachfolgenden Differenz-Fouriersynthese konnten Maxima für alle noch fehlenden Wasserstoffatome gefunden werden. Weitere Verfeinerungen unter Einbeziehung dieser Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren ergaben keine wesentliche Verbesserung des Modells (R=0.098) und zeigten ein oszillierendes Verhalten, statt zur Konvergenz zu führen. Dies beruhte hauptsächlich auf einem Wandern des Wasserstoffatoms auf der dreizähligen Drehachse und führte zuletzt sogar zur Singularität der Matrix und damit zum Zusammenbruch des fullmatrix-Verfahrens. Aus diesem Grund wurde zur Raumgruppe R3c übergegangen, wobei die aus $R\bar{3}c$ als annähernd richtig bekannten Nichtwasserstoffatomlagen übernommen wurden. Durch geringe Relaxation des nun nicht mehr durch die speziellen Lagen festgelegten Modells ergab sich in dieser azentrischen Raumgruppe nach Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren des Stickstoffatoms und der Fluoratome ein R-Wert von 0.050. Die drei höchsten Peaks der nachfolgenden Differenz-Fouriersynthese ergaben die Wasserstoffatomlagen und nach Verfeinerung aller Atomlagen (Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop) und Anpassung des Bewichtungsschemas war der R-Faktor 0.018. Nachdem noch zwei mit größeren Meßfehlern behaftete Reflexe aus dem Datensatz entfernt worden waren, ergab sich ein R-Wert von 0.016 und keine nennenswerte Restelektronendichte in einer abschließenden Differenz-Fouriersynthese. Die er

Tab. 6.2 Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å^2], hexagonale Aufstellung

Atom	x	y	z	B
F(1)	0	0	0.23923(9)	1.69(1)
F(2)	0.30745(7)	-0.00522(8)	0.25909(12)	2.34(2)
N	0	0	0	1.38(1)
H(1)	0.209(3)	-0.002(4)	0.251(2)	4.4(3)
H(2)	0.096(2)	-0.011(3)	-0.023(1)	2.5(2)
H(3)	0	0	0.070(2)	1.1(4)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
F(1)	1.26(2)	$=B_{11}$	2.56(3)	$=0.5 \cdot B_{11}$	0	0
F(2)	1.42(2)	1.68(2)	4.06(2)	0.88(2)	-0.73(2)	-0.56(1)
N	1.20(2)	$=B_{11}$	1.76(3)	$=0.5 \cdot B_{11}$	0	0

---

mittelten Atomparameter sowie interatomaren Abständen und Winkel finden sich in Tab. 6.2 und Abb. 6.2 und 6.3.

Wie aus den Abb. 6.2 und 6.3 deutlich wird, besteht die Struktur aus Ammoniumionen und Trihydrogentetrafluoridanionen. Anders als in der Verbindung $H_2O \cdot 4HF$, welche strukturell als $H_3O[F(HF)_2] \cdot HF$ zu formulieren ist, sind hier drei Fluorwasserstoffmoleküle äquivalent an ein auf einer dreizähligen Drehachse befindliches zentrales Fluoratom gebunden. Der Abstand F····F beträgt dabei 2.406 Å, was für diese Phase die strukturelle Formulierung als $NH_4[F(HF)_3]$ nahelegt, da der Abstand zwar etwas größer ist als die Abstände F(1)····F(2) und F(3)····F(2), aber nicht so lang wie der Abstand F(4)····F(3) in der Verbindung $H_3O[F(HF)_2] \cdot HF$. Das Anion besitzt die Form einer sehr flachen trigonalen Pyramide, wobei das zentrale Fluoratom F(1) um 0.243 Å aus der Ebene der terminalen Fluoratome herausragt und sich dadurch dem durch die Wasserstoffbrücke N-H(3)···F(1) verbundenen Stickstoffatom annähert.

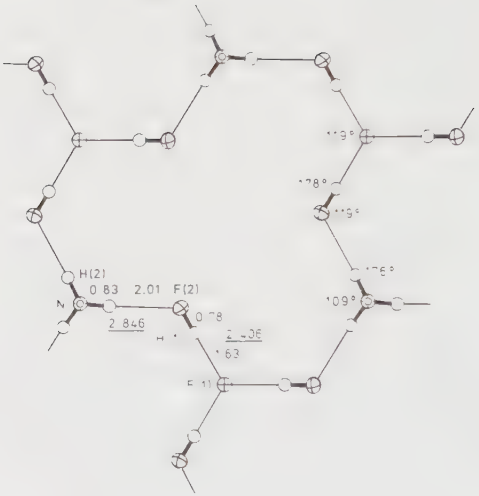


Abb. 6.2 Zwölfring von $NH_4[F(HF)_3]$
Die geschätzten Standardabweichungen betragen 0.001 Å für die unterstrichenenen Nichtwasserstoffatomabstände, 0.02-0.03 Å für die Abstände unter Beteiligung von Wasserstoffatomen und 1-3° für die angegebenen Winkel.

Insgesamt gilt für die Verknüpfung von Kationen und Anionen über Wasserstoffbrücken, daß das Ammoniumion einmal die oben beschriebene Verknüpfung zum Atom F(1) und zum anderen über Brücken N-H(2)•••F(2) drei Verknüpfungen zu drei verschiedenen Anionen eingeht. Umgekehrt gilt, daß die drei F(2)-Atome eines Anions zu drei verschiedenen Ammoniumionen Wasserstoffbrücken ausbilden, wodurch es senkrecht zur c-Achse zur Bildung zweidimensionaler Schichten kommt, die aus lauter kondensierten Zwölfringen bestehen

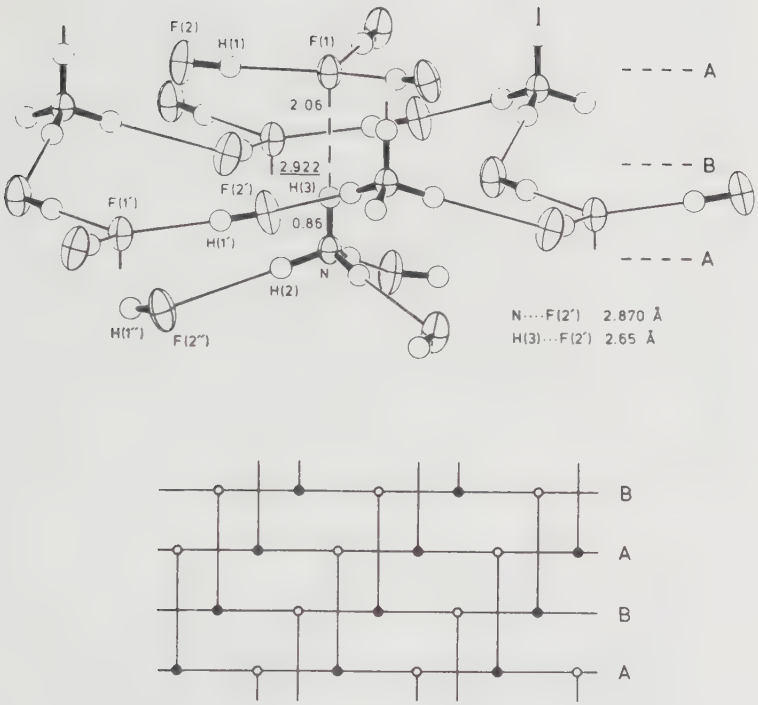


Abb. 6.3 Durchgriff und Schema des Selbsteinschlusses der Verbindung $NH_4[F(HF)_3]$
Angaben zu den Standardabweichungen s. Abb. 6.2.

(s. Abb. 6.2). Ein dreidimensionaler Bauzusammenhang entsteht nun dadurch, daß entlang der c-Achse die Atome N-H(3) aus der ersten Schicht durch die Mitte eines Zwölfringes der zweiten Schicht eine Wasserstoffbrücke ausbilden zu einem Atom F(1) der dritten Schicht. Daraus folgt, daß jede Schicht mit ihren jeweils übernächsten Schichten, aber niemals mit ihren direkten Nachbarschichten über Wasserstoff-

brücken verbunden ist. Die Abb. 6.3 zeigt einen solchen, durch Strichelung der Wasserstoffbrücke hervorgehobenen Durchgriff N-H(3)···F(1) durch einen Zwölfring der Nachbarschicht von der Seite. Dies bedingt zwei identische, aber völlig voneinander getrennte Netzwerke (in der Abbildung mit A und B bezeichnet), die sich nach der Art eines Selbsteinschlusses gegenseitig durchdringen. Im Schema der Abb. 6.3 sind die Schichten der Zwölfringe durch horizontale Linien und die Wasserstoffbrücke N-H(3)···F(1) durch die senkrechten Striche dargestellt, wobei die geschlossenen Punkte die Stickstoffatome und die offenen Kreise die Atome F(1) repräsentieren. Eine Übersicht der recht komplizierten Durchdringung der Netzwerke zeigt auch die Abb. 6.4.

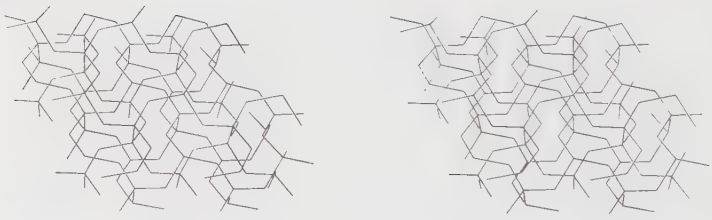


Abb. 6.4 Stereoskopische Darstellung der Struktur von $NH_4[F(HF)_3]$.
Wegen der besseren Übersicht sind nur die auftretenden Wasserstoffbrücken N-H···F und F-H···F durch Striche dargestellt.

Bedingt durch diesen Durchgriff existieren als nächste Nachbarn des Stickstoffatoms neben den drei innerhalb der gleichen Schicht durch Wasserstoffbrücken der Länge 2.846 Å verbundenen F(2)-Atomen noch drei weitere Atome F(2') der nächsten Schicht mit einem Abstand von 2.870 Å, der in etwa der Summe der van-der-Waals-Radien entspricht und sogar kürzer als die Wasserstoffbrücke N-H(3)···F(1) mit 2.921 Å ist. Wie die Abb. 6.2 zeigt, könnte daher für H(3) eine vierfach gegabelte Wasserstoffbrücke zu F(1) und den drei F(2')-Atomen diskutiert werden. Gegen eine solche Aufgabelung der Wasserstoffbrücke N-H(3)···F(1) sprechen eine Verfeinerung von H(3) mit anisotropen thermischen Parametern, bei der ein Ellipsoid mit weniger als halb so großer Ausdehnung senkrecht zur c-Achse als parallel zu ihr resultierte, und in Verbindung hiermit der relativ große Abstand H(3)···F(2') von 2.65 Å und kleine Winkel N-H(3)···F(2') von 96°.

Über die hier beobachteten N-H···F-Wasserstoffbrücken läßt sich allgemein sagen, daß sie verglichen mit O-H···F-Brücken relativ schwach sind, da ihre Längen nur unwesentlich von der Summe der van-der-Waals-Radien des Donator- und Akzeptoratoms abweichen (Emsley, 1980).

6.3 Die Struktur von $NH_3 \cdot 5HF$

Bei dem Versuch, die von Euler & Westrum als bei -8°C kongruent schmelzend beschriebene Verbindung $NH_3 \cdot 6HF$ aus einer Probe mit 86.5 Mol-% HF einkristallin zu erhalten, wurde, wie die anschließende Röntgenstrukturanalyse zeigte, die bisher unbekannte Phase $NH_3 \cdot 5HF$ erhalten. Diese Tatsache führte dann letztlich zu der in Kap. 6.1 berichteten Neuuntersuchung des Schmelzdiagramms NH_3-HF im fluorwasserstoffreichen Teil.

Tab. 6.3 Angaben zur Kristallographie, Datensammlung und Verfeinerung

Substanz	$NH_3 \cdot 5HF$
Schmelzpunkt	-14°C (Zersetzung)
Meßtemperatur	-119°C
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe; Z	$I4_1/a$; 4
Gitterkonstanten	a = 6.4926(9) Å
bei Meßtemperatur	c = 13.220(2)
Dichte (ber.)	ρ = 1.40 g/cm^3
$2\theta_{max}$	70°
Bewichtungsschema	c = 0.015
variierte Parameter	22
beobachtete/symmetrie-unabhängige Reflexe	581 / 611
R / R'	0.034 / 0.035
R_w / R'_w	0.060 / 0.060

Nach der Einkristallzucht bei -25°C mittels Miniatur-Zonenschmelzen durch fokussierte Wärmestrahlung wurde der Kristall auf -119°C abgekühlt und bei dieser Temperatur die Datensammlung durchgeführt. Angaben zu den ermittelten kristallographischen Daten, zur Intensitätsmessung und Verfeinerung der Struktur können der Tab. 6.3 entnommen werden. Die aufgrund der einzig beobachteten Spiegelebene senkrecht zur c-Achse und der Gittermetrik vermutete Lauegruppe 4/m wurde durch Überprüfung äquivalenter Reflexe des Datensatzes bestätigt.

Bei der Datensammlung wurde anhand der periodisch gemessenen Standardreflexe ein Intensitätsverlust von etwa 20 % des Anfangswertes festgestellt, dessen zeitlicher Verlauf sich in zwei annähernd lineare Teilstücke unterteilen ließ und der bei der Datenreduktion durch entsprechende

Skalierung ausgeglichen wurde.

Aufgrund der Auslöschungsgesetze

hkl: nur vorhanden für h+k+l=2n

h0l: nur vorhanden für h=2n

und 00l: nur vorhanden für l=4n

ergab sich als einzig mögliche Raumgruppe $I4_1/a$. Da in dieser Raumgruppe bei einem Zellinhalt von vier Formeleinheiten die Verteilung der Atompositionen mit einer Zusammensetzung $NH_3 \cdot 6HF$ nur schlecht vereinbar ist und zudem die Verbindung KH_4F_5 sowohl eine ähnliche Gittermetrik besitzt als auch in der gleichen Raumgruppe kristallisiert (Coyle, Schroeder & Ibers, 1970), lag die Strukturverwandtschaft und damit die Formulierung der hier vorliegenden Verbindung als $NH_3 \cdot 5HF$ nahe. Zur Strukturlösung wurden daher die Nichtwasserstoffatompositionen von KH_4F_5 mit einem Stickstoffatom anstelle des Kaliumatoms vorgegeben. Nach Verfeinerung der Lagen und Lokalisierung der beiden fehlenden Wasserstoffatome über eine Differenz-Fouriersynthese wurde in der abschließenden Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome und isotropen der Wasserstoffatome ein R-Wert von 0.034 erzielt. Die gefundenen Atomparameter und interatomaren Abstände und Winkel sind in Tab. 6.4 und Abb. 6.5 aufgeführt.

Bei dem in Abb. 6.5 gezeigten Anion sind vier Fluoratome über Wasserstoffbrücken an ein zentrales Fluoridion gebunden. Die F····F-Abstände in diesen Wasserstoffbrücken sind mit 2.444 Å zwar fast so lang wie der längste Abstand dieser Art in der Verbindung $H_3O[F(HF)_2] \cdot HF$, aber trotzdem sollte die Verbindung wegen der Gleichheit aller Abstände als $NH_4[F(HF)_4]$ und nicht als $NH_4F \cdot 4HF$ formuliert werden.

Die jeweils bei Kation und Anion auftretenden zwei Sätze von Bindungswinkeln verdeutlichen die etwas verzerrte Tetraedergeometrie dieser Bauelemente. Dabei beobachtet man beim Ammoniumion im Vergleich zu einem idealen Tetraeder vier aufgeweitete Winkel H(2)-N-H(2') mit 111° und zwei kleinere mit 106°, während im Anion umgekehrt vier Winkel

Tab. 6.4 Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å^2], Ursprung in $\bar{4}$

Atom	x	y	z	B
F(1)	0	0.25	0.625	1.80(1)
F(2)	0.19796(7)	0.49535(7)	0.72606(4)	2.63(1)
N	0	0.25	0.125	1.66(1)
H(1)	0.137(3)	0.424(3)	0.694(1)	5.6(4)
H(2)	-0.055(2)	0.341(2)	0.165(1)	3.8(3)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
F(1)	1.77(2)	$=B_{11}$	1.85(3)	0	0	0
F(2)	2.43(2)	2.88(2)	2.58(2)	-0.79(1)	0.35(1)	-1.02(1)
N	1.66(2)	$=B_{11}$	1.68(4)	0	0	0

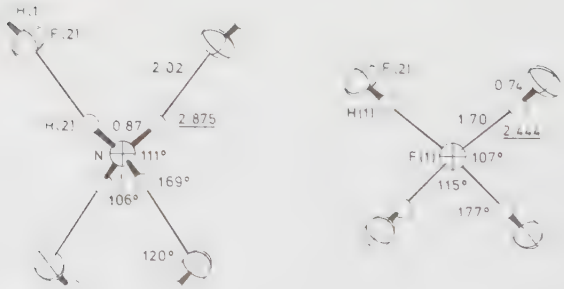


Abb. 6.5 Bauelemente der Struktur $NH_4[F(HF)_4]$ mit Atomabständen in Å und Winkeln in °.
Die geschätzten Standardabweichungen betragen für die unterstrichenen Abstände F····F und N····F 0.001 Å, für die Abstände unter Beteiligung von Wasserstoffatomen 0.02 Å und für die angegebenen Winkel 1-2°. Die $\bar{4}$-Achsen verlaufen dabei senkrecht innerhalb der Papierebene.

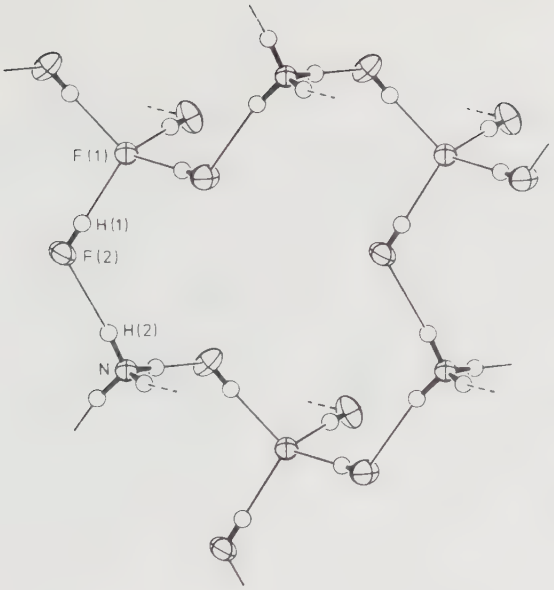


Abb. 6.6 Zwölfring von $NH_4[F(HF)_4]$

H(1)•••F(1)•••H(1') mit 107° kleiner und zwei mit 115° größer als bei idealer Geometrie sind.

Durch Wasserstoffbrücken N-H(2)•••F(2) (N••••F-Abstand 2.875 Å) ist jeweils ein Kation mit vier verschiedenen Anionen verbunden und umgekehrt jedes Anion mit vier verschiedenen Kationen. Dabei kommt es wie bei der Verbindung $NH_4[F(HF)_3]$ zur Ausbildung eines Zwölfringes aus je drei Stickstoff- und neun Fluoratomen (s. Abb. 6.6), dessen Form an den oben genannten Ring von $NH_4[F(HF)_3]$ erinnert, gegenüber diesem aber eine stärkere Wellung aufweist.

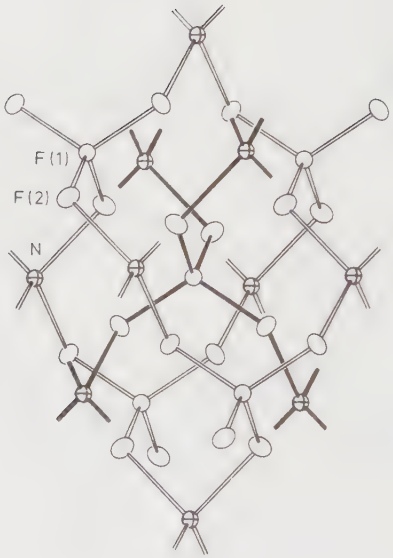


Abb. 6.7 Käfigbildung und Durchdringung der beiden Netzwerke. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersicht verzichtet.

Durch Verknüpfung der Ringe über die in Abb. 6.6 ausgezogenen Bindungsstummel ergeben sich auch wieder wie bei $NH_4[F(HF)_3]$ Schichten. Diese sind nun anders als dort mit ihren direkten Nachbarschichten durch die gestrichelt angedeuteten N-H···F-Brücken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden, wodurch weitere Zwölfringschichten gebildet werden, die aber aufgrund der tetragonalen Symmetrie zu den erstgenannten äquivalent sind.

Durch die Wasserstoffbrücken N-H···F und F-H···F kommt es zur Ausbildung zweier identischer, sich gegenseitig durchdringender, aber nicht miteinander verbundener dreidimensionaler Netzwerke und damit zu einem Selbsteinschluß.

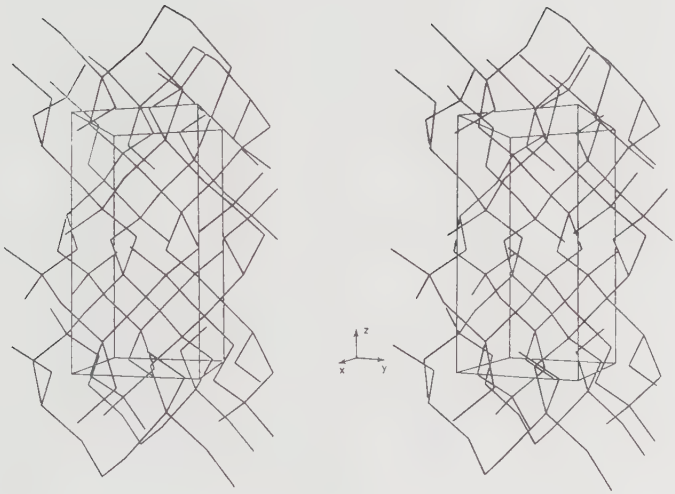


Abb. 6.8 Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle. Aus Gründen der Übersicht sind nur die auftretenden Wasserstoffbrücken N-H•••F und F-H•••F durch Striche dargestellt.

Abb. 6.7 zeigt einen Ausschnitt der Struktur, in dem zur Verdeutlichung die beiden Netzwerke durch unterschiedliche Darstellung der Verknüpfung hervorgehoben sind. Auch hier erfolgen die Durchgriffe der vier Wasserstoffbrückenbindungen vom Typ N-H(2)•••F(2) durch vier verschiedene Zwölfringe hindurch, die das Atom F(1) (analoges gilt für das Ammmoniumion) wie einen Käfig umschließen. Im Gegensatz zur Struktur von $NH_4[F(HF)_3]$, in der drei gleichartige Wasserstoffbrücken die Verknüpfung zur Schicht bewerkstelligen

und nur die vierte Brücke N-H(3)•••F(1) den Durchgriff vollzieht, sind hier alle vier Wasserstoffbrücken N-H•••F gleichwertig und werden sowohl zur Schichtbildung als auch gleichzeitig für den Durchgriff benötigt. Die Stärke der auftretenden Wasserstoffbrücken N-H•••F ist wie im Fall $NH_4[F(HF)_3]$ gering, da auch hier nur eine geringfügige Unterschreitung des van-der-Waals-Abstandes zu beobachten ist.

Abb. 6.8 ist eine weitere Veranschaulichung dafür, daß tatsächlich an keiner Stelle der Übergang von einem Netzwerk auf das andere möglich ist. Um zu zeigen, daß das Phänomen des Selbsteinschlusses nicht so selten auftritt, wie vielleicht zu vermuten ist, sollen hier einige weitere Selbsteinschlußverbindungen genannt sein: $NH_4[F(HF)_3]$ (diese Arbeit), NH_4HF_2 (McDonald, 1960), Eis VI (Kamb, 1965), Eis VII (Kamb & Davis, 1964), Hydrochinon-Clathrate (Powell, 1964). Ein weiterer Aspekt der Kristallstruktur von $NH_4[F(HF)_4]$ ist ihre große Ähnlichkeit zum Strukturtyp des Scheelits, $CaWO_4$, mit analogem Formeltyp und Zellinhalt und gleicher Raumgruppe.

Bei den Röntgenpulveruntersuchungen der Verbindung mittels Guinier-Simon-Technik wurde eine starke Anisotropie der Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten beobachtet, die daraufhin auf dem Diffraktometer genauer untersucht wurde. Dabei wurden die in Abb. 6.9 dargestellten Abhängigkeiten gefunden. Die relativ deutlichen Knickpunkte der Kurven für die Achslängen, die allerdings vom Volumen der Zelle nicht mitgemacht werden, scheinen auf Phasenumwandlungen der Verbindung hinzudeuten, die aber weder mit DTA noch in den Röntgenpulveruntersuchungen festgestellt worden waren.

Zur weiteren Klärung dieser Frage wurden noch zwei vollständige Datensätze bei -90 und -20°C gemessen. Ihre Auswertungen erbrachten keine signifikanten Änderungen gegenüber der bei -119°C gefundenen Struktur und damit ebenfalls keine Bestätigung für Phasenumwandlungen. Aller-

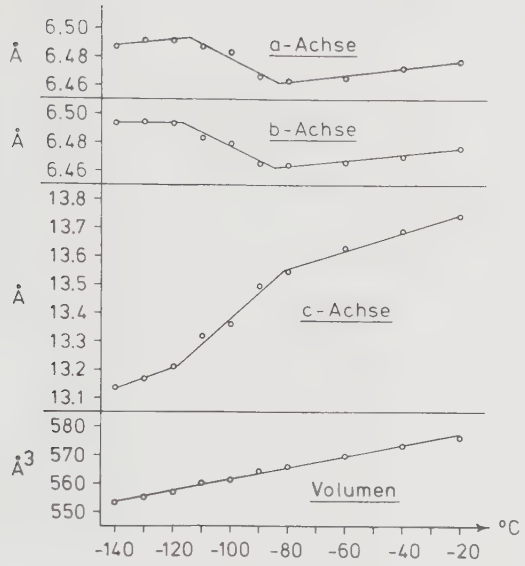


Abb. 6.9 Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von $NH_4[F(HF)_4]$.

---

dings war mit den bei -20°C gemessenen Daten die Lokalisierung und Verfeinerung der Wasserstoffatome nur schwierig durchführbar und der R-Wert nicht kleiner als 0.105. Beides ist aber erklärlich durch den hier nur kleinen Temperaturabstand von 6°C zum Schmelzpunkt.

6.4 Die Struktur von $NH_3 \cdot 8HF$

Bei den Versuchen, aus Proben der Zusammensetzung 87 bis 90.5 Mol-% HF eine HF-reichere Verbindung als $NH_3 \cdot 5HF$ (insbesondere die von Euler & Westrum (1961) angegebene Verbindung $NH_3 \cdot 6HF$) einkristallin zu gewinnen, wurde aus der Probe mit 90.5 Mol-% HF ein Einkristall erhalten, der durch die anschließende Strukturanalyse als zur Phase $NH_3 \cdot 8HF$ gehörig bestimmt wurde. Aufgrund gewisser Unsicherheit in diesem Bereich des Schmelzdiagramms (siehe vorne) und der schon relativ niedrigen Zuchttemperatur von -120°C wurde der erhaltene Einkristall nicht wie sonst üblich weiter abgekühlt, sondern bei dieser Temperatur auch die Datensammlung durchgeführt. Die ermittelten kristallographischen Daten sowie Angaben zur Intensitätsmessung und Verfeinerung der Struktur finden sich in Tab. 6.5.

Die Lauegruppe 2/m und die Auslöschungsgesetze

h0l: nur vorhanden für l=2n

und 0k0: nur vorhanden für k=2n

bestimmten die Raumgruppe eindeutig zu $P2_1/c$. Nach der üblichen Datenreduktion wurde die Struktur mittels Direktmethoden gelöst und anschließend alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern bis zu einem R-Wert von 0.053 verfeinert. Eine anschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte als höchste Peaks alle Wasserstoffatome in den Brücken F-H···F, während am Stickstoffatom nur drei Wasserstoffatome zu lokalisieren waren. Eine Verfeinerung unter Einschluß der schon gefundenen Wasserstoffatome (isotrope thermische Behandlung) verbesserte das Modell auf einen R-Wert von 0.046. Die Wasserstoffatome am Stickstoffatom zeigten nun aber keine sinnvolle Geometrie und eine erneute Differenz-Fouriersynthese auch keine neuen brauchbaren Maxima.

Eine genauere Analyse der Daten in diesem Stadium ergab, daß alle starken und sehr starken Reflexe gegenüber den berechneten zu kleine beobachtete Strukturamplituden

Tab. 6.5 Angaben zur Kristallographie, Datensammlung und Verfeinerung

Substanz	$NH_3 \cdot 8HF$
Schmelzpunkt	-95°C (Zersetzung)
Meßtemperatur	-120°C
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe; Z	$P2_1/c$; 4
Gitterkonstanten	a = 6.932(6) Å
bei Meßtemperatur	b = 7.565(1)
	c = 14.750(17)
	β = 104.43(9)°
Dichte (ber.)	ρ = 1.57 g/cm^3
$2\theta_{max}$	70°
Bewichtungsschema	c = 0.018
Extinktionskoeffizient	g = 0.028(2)
variierte Parameter	127
beobachtete/symmetrie-unabhängige Reflexe	2375 / 2706
R / R'	0.034 / 0.039
R_w / R'_w	0.040 / 0.043

---

aufwiesen, was auf den Effekt sekundärer Extinktion zurückgeführt wurde. Diesen Effekt beobachtet man vor allem bei (nahezu) idealen Einkristallen, die also eine nur sehr geringe Mosaikstruktur aufweisen. Das Programmsystem E-XTL bietet nicht die Möglichkeit, auf Extinktion rechnerisch zu korrigieren. Daher wurde zum Programmsystem SHELXTL übergegangen, mit dem ein sogenannter isotroper Extinktionskoeffizient eingeführt und verfeinert werden kann. Dabei wird die berechnete Strukturamplitude jedes Reflexes wie folgt korrigiert:

$$F^* = F_c/(1+0.002 \cdot g \cdot F_c^2/\sin 2\theta)^{1/4}$$

Der resultierende Extinktionskoeffizient g betrug nach Abschluß der Verfeinerung 0.028(2). Auf diese Weise konnten schließlich in einer Differenz-Fouriersynthese alle Wasserstoffatome lokalisiert und auch erfolgreich verfeinert werden, so daß sich ein abschließender R-Wert von 0.034 ergab. Die erhaltenen Atomparameter stehen in Tab. 6.6 und die daraus resultierenden interatomaren Abstände und Winkel können der Abb. 6.10 und der Tab. 6.7 entnommen werden.

Wie Abb. 6.10 zeigt, besteht die Struktur außer aus Ammoniumionen aus einer fluoridischen Teilstruktur, welche eine auffällige dreiteilige Abstufung der F····F-Abstände zeigt. Während der Abstand F(3)····F(4) mit 2.302 Å fast so kurz wie in den meisten Hydrogendifluoriden HF_2^- ist, besitzen die drei an diese Gruppierung anknüpfenden Fluoratome einen Abstand von 2.391 bis 2.399 Å zu F(3) und F(4), was in etwa dem F····F-Abstand in einem Anion $[F(HF)_3]^-$ entspricht. Ausgesprochen groß mit 2.522 bis 2.538 Å, und damit sogar geringfügig größer als der F····F-Abstand im Fluorwasserstoff selbst, sind die Abstände der endständigen drei Fluoratome zu ihren Nachbarn, weshalb die Phase $NH_3 \cdot 8HF$ strukturell als $NH_4[HF_2(HF)_3] \cdot 3HF$ formuliert werden kann. Die Betrachtung eines Hydrogendifluoridions HF_2^- und nicht von F(4) als einem einzelnen Fluoridanion als Kern des Anions wird auch durch die Lage des Wasserstoffatoms H(3) gestützt. Es sind nämlich die Abstände F(3)-H(3) mit 0.98 Å und H(3)···F(4) mit 1.32 Å zwar nicht gleich groß, sie stellen aber nicht nur in diesem Anion, sondern in allen in dieser Arbeit untersuchten Strukturen die größten F-H- und kleinsten H···F-Abstände überhaupt dar.

Auch die Verknüpfung der Bauelemente der Struktur untereinander durch Wasserstoffbrücken zeigt gegenüber den übrigen Strukturen einige Besonderheiten. So ist, wie auch aus Abb. 6.10 hervorgeht, jedes Ammoniumion über N-H···F-Wasserstoffbrücken mit insgesamt fünf Fluoratomen aus fünf verschiedenen fluoridischen Teilstrukturen verknüpft, wobei H(13) eine gegabelte Wasserstoffbrücke zu zwei Fluoratomen

Tab. 6.6 Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å^2]

Atom	x	y	z	B
F(1)	0.20383(8)	0.77086(7)	0.74984(4)	2.65(2)
F(2)	0.48153(8)	0.59357(7)	0.71008(4)	2.73(2)
F(3)	0.39005(8)	0.34581(8)	0.60729(4)	3.06(2)
F(4)	0.63821(10)	0.29853(9)	0.53138(4)	3.66(2)
F(5)	0.90376(10)	0.50066(8)	0.59567(5)	3.94(2)
F(6)	0.97779(10)	0.80003(8)	0.53443(4)	3.25(2)
F(7)	0.57914(8)	0.07628(7)	0.41234(4)	2.81(2)
F(8)	0.23232(8)	0.11189(7)	0.30852(5)	2.87(2)
N	1.09933(10)	1.11118(8)	0.66398(5)	1.95(2)
H(1)	0.290(2)	0.716(2)	0.733(1)	4.3(3)
H(2)	0.441(2)	0.505(2)	0.669(1)	4.8(3)
H(3)	0.494(3)	0.324(3)	0.574(1)	6.7(4)
H(5)	0.811(3)	0.441(2)	0.569(1)	5.4(4)
H(6)	0.929(3)	0.701(2)	0.551(1)	6.0(4)
H(7)	0.603(3)	0.154(3)	0.451(1)	5.6(4)
H(8)	0.335(3)	0.102(2)	0.342(1)	4.7(4)
H(10)	1.098(4)	1.147(3)	0.606(2)	8.5(6)
H(11)	1.000(6)	1.162(5)	0.702(3)	16.0(9)
H(12)	1.201(5)	1.126(4)	0.702(2)	9.8(7)
H(13)	1.043(5)	1.030(6)	0.647(3)	14.5(9)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
F(1)	2.66(2)	2.17(2)	3.40(2)	0.53(2)	1.33(2)	0.37(2)
F(2)	2.42(2)	2.40(2)	3.53(2)	-0.15(2)	1.04(2)	-0.69(2)
F(3)	2.65(2)	3.02(2)	3.79(2)	-0.79(2)	1.39(2)	-0.96(2)
F(4)	3.88(2)	3.98(3)	3.72(2)	-1.61(2)	2.08(2)	-1.86(2)
F(5)	4.02(3)	3.32(2)	3.93(3)	-1.53(2)	-0.02(2)	0.71(2)
F(6)	4.36(3)	2.92(2)	2.43(2)	-1.34(2)	0.78(2)	-0.07(2)
F(7)	2.80(2)	2.80(2)	2.66(2)	0.07(2)	0.38(2)	-0.85(2)
F(8)	1.99(2)	2.79(2)	3.74(2)	-0.28(2)	0.53(2)	0.23(2)
N	1.89(2)	1.74(2)	2.27(2)	-0.06(2)	0.66(2)	0.03(2)

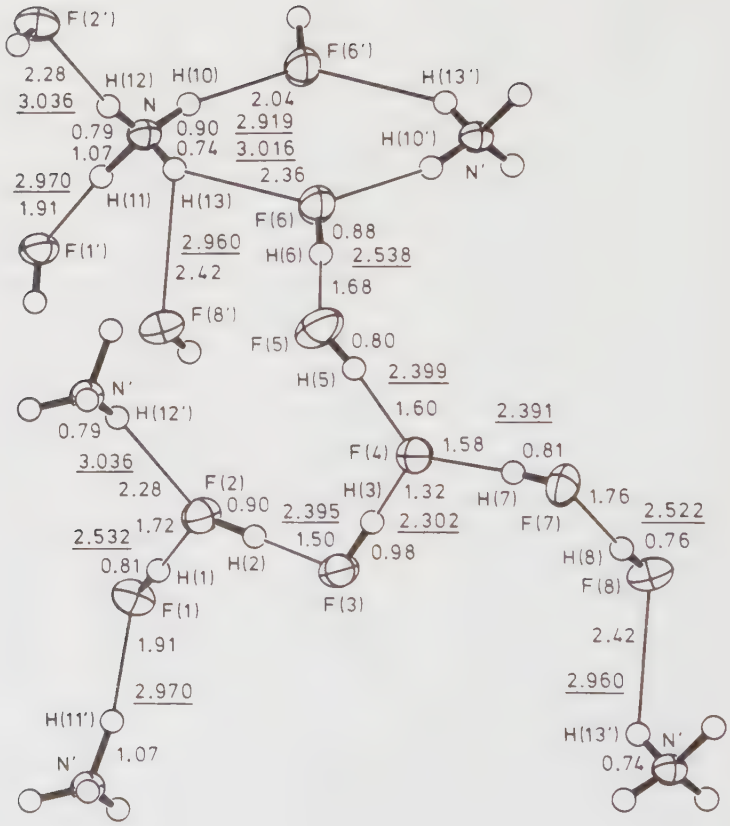


Abb. 6.10 Kation und Anion von $NH_4[HF_2(HF)_3]\cdot 3HF$ mit ihren über Wasserstoffbrücken gebundenen nächsten Nachbarn. Die gestrichenen Atome wurden durch unterschiedliche Symmetrieoperationen aus den nicht gestrichenen Atomen der asymmetrischen Einheit erzeugt. Die geschätzten Standardabweichungen betragen 0.002-0.003 Å für die unterstrichenen und 0.02-0.04 Å für alle übrigen Abstände.

Tab. 6.7 Bindungswinkel in der Struktur von $NH_3 \cdot 8HF$ in °.

H(10)-N-H(11)	123(3)	H(11)-N-H(12)	99(3)
H(10)-N-H(12)	115(3)	H(11)-N-H(13)	98(4)
H(10)-N-H(13)	92(3)	H(12)-N-H(13)	131(3)
- - - - - - - - - - - - -			
N-H(10)···F(6)	165(2)	N-H(13)···F(6)	148(4)
N-H(11)···F(1)	170(3)	N-H(13)···F(8)	131(4)
N-H(12)···F(2)	163(3)	F(6)···H(13)···F(8)	81(1)
- - - - - - - - - - - - -			
H(11)···F(1)-H(1)	124(2)	H(5)···F(4)···H(7)	133(1)
H(1)···F(2)-H(2)	114(1)	H(5)-F(5)···H(6)	118(1)
H(1)···F(2)···H(12)	121(1)	H(6)-F(6)···H(10)	115(1)
H(2)-F(2)···H(12)	124(1)	H(6)-F(6)···H(13)	117(2)
H(2)···F(3)-H(3)	110(1)	H(10)···F(6)···H(13)	121(1)
H(3)···F(4)···H(5)	109(1)	H(7)-F(7)···H(8)	110(1)
H(3)···F(4)···H(7)	117(1)	H(8)-F(8)···H(13)	117(2)
- - - - - - - - - - - - -			
F(1)-H(1)···F(2)	174(2)	F(5)···H(6)-F(6)	164(2)
F(2)-H(2)···F(3)	174(2)	F(4)···H(7)-F(7)	176(2)
F(3)-H(3)···F(4)	178(2)	F(7)···H(8)-F(8)	176(2)
F(4)···H(5)-F(5)	170(2)		

ausbildet. Umgekehrt akzeptieren fünf Fluoratome jeder fluoridischen Teilstruktur Wasserstoffbrücken von fünf verschiedenen Kationen, wobei die beiden endständigen Fluoratome F(1) und F(8) jeweils eine Brücke akzeptieren, während das dritte endständige Fluoratom F(6) bei zwei Wasserstoffbrücken als Akzeptor fungiert. Den Akzeptor für die fünfte Wasserstoffbrücke bildet das nicht endständige Fluoratom F(2), so daß dieses einmal Donator und Akzeptor je einer F-H···F-Brücke darstellt und zusätzlich Akzeptor einer N-H···F-Brücke. Auch dieses Verhalten als zweifacher Akzeptor und gleichzeitiger Donator wird bei keinem anderen

komplexen Hydrogenfluorid beobachtet.

Dies alles hängt wohl zusammen mit der besonderen Anordnung der Fluoratome um das Ammoniumion. So besteht die Umgebung des Stickstoffatoms aus insgesamt neun Fluoratomen mit Abständen von 2.881 bis 3.036 Å, was in etwa der Summe der van-der-Waals-Radien entspricht. Dabei existiert aber kein Satz von vier Fluoratomen, die die idealen Akzeptoren für die vier von den Wasserstoffatomen eines tetraedrischen Ammoniumions ausgehenden Wasserstoffbrücken abgeben könnten. Nur durch die starke und signifikante Verzerrung der Winkel H-N-H auf 92 bis 131° und entsprechende Orientierung

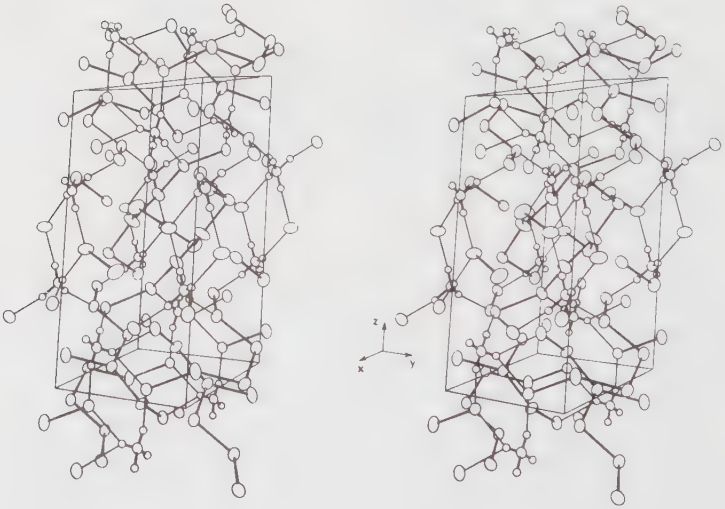


Abb. 6.11 Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle. Zur Vereinfachung sind von den Wasserstoffatomen nur die der Ammoniumionen gezeigt.

des gesamten Kations können doch alle Wasserstoffatome zur Brückenbildung und damit zur Stabilisierung des Bauzusammenhangs herangezogen werden. Die resultierende dreidimensionale Verknüpfung ist in Abb. 6.11 dargestellt. Wie die Abbildung zeigt, ist eine komplette Beschreibung der Struktur mit Worten wegen ihrer Komplexität kaum möglich, so daß im folgenden nur einzelne, kleinere Bauelemente genauer betrachtet werden sollen.

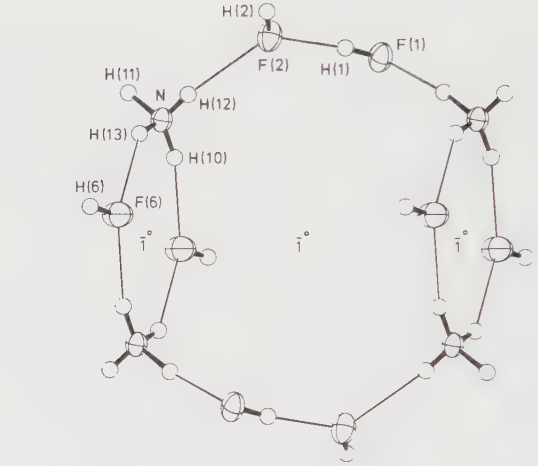
Obwohl das Ammoniumion wie in den vorangegangenen Strukturen auch hier nicht zu allen seinen nächsten Nachbarn Wasserstoffbrücken ausbildet, liegt hier im Gegensatz zu $NH_4[F(HF)_3]$ und $NH_4[F(HF)_4]$ kein Selbsteinschluß vor. Durch die sehr starke Vernetzung der einzelnen Bauteile untereinander ist jedes mit jedem anderen in der Struktur durch Wasserstoffbrücken verbunden, und es bilden sich, wie in den übrigen Strukturen auch, Ringformationen aus, von denen die kleinste vier, die nächstgrößere aber gleich zehn Nichtwasserstoffatome enthält.

Der zentrosymmetrische Vierring besteht aus zwei Stickstoffatomen und zwei Fluoratomen F(6) und ist in Abb. 6.12 a) zusammen mit dem nächstgrößeren, ebenfalls zentrosymmetrischen Zehnring dargestellt. Dieser Zehnring entsteht durch die zweifache Verknüpfung zweier entlang der a-Achse translationsäquivalenter Vierringe durch je zwei Fluoratome F(1) und F(2).

Entlang [110] werden zwei solcher Vierringe zusätzlich noch je zweimal über die Atome F(5), F(4), F(7) und F(8) verknüpft, so daß in dieser Richtung eine Kette von alternierenden, über die gemeinsamen Atome N und F(6) kondensierten Vier- und Zwölfringen entsteht, wie es die Abb. 6.12 b) zeigt.

Bedingt durch die vielfältigen Möglichkeiten der Verzweigung an den Atomen N, F(2), F(4) und F(6) und dem daraus resultierenden hohen Grad an Vernetzung, verbunden mit der relativ niedrigen Symmetrie, können noch mehrere verschiedene Ringe mit 14 und mehr Ringgliedern ausgemacht

a)



b)

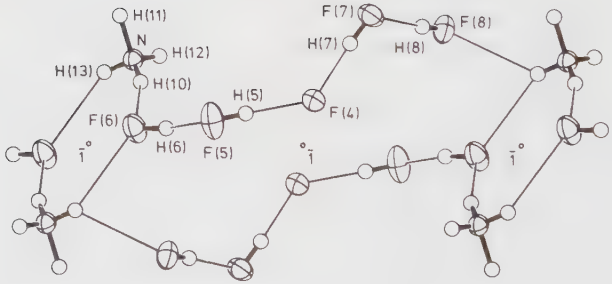


Abb. 6.12 a) Vier- und Zehnring
b) Vier- und Zwölfring

---

werden, deren völlige Beschreibung aber hier zu weit führen würde.

7. Das System NOF-HF

Bei den bisher in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen zur Verbindungsbildung von Fluorwasserstoff wurden als zweite Komponente die potentiellen Protonenakzeptoren Wasser und Ammoniak eingesetzt. Darüberhinaus können für derartige Untersuchungen auch potentielle Fluoridiondonatoren verwendet werden, wie in den schon früher untersuchten Systemen MF-HF (M = Alkalimetall). Um bei der Charakterisierung der dort auftretenden Verbindungen mittels Röntgenbeugung eine gute Lokalisierbarkeit der Wasserstoffatome zu gewährleisten, können dabei allerdings nur die leichteren Alkalimetalle Li, Na oder K verwendet werden. Die in diesen Systemen auftretenden kleinen Metallkationen können zudem eine Polarisierung der möglichen komplexen Anionen bewirken. Eine Möglichkeit, beide Probleme zu umgehen, bietet das System NOF-HF, über das auch schon einige, allerdings widersprüchliche Literaturaussagen vorliegen. Vor allem Seel und Mitarbeiter haben sich in den sechziger und Anfang der siebziger Jahre aufgrund eines präparativ begründeten Interesses mit Addukten von Fluorwasserstoff an Nitrosylfluorid beschäftigt, wobei insbesondere die Verbindung NOF·3HF untersucht wurde (Seel, 1965; und dort zitierte Literatur). Ihre Eigenschaften lassen eine ionische Struktur und damit das Auftreten eines komplexen Hydrogenfluoridanions vermuten. Da sie außerdem präparativ leicht zugänglich ist (siehe Kap. 2.1 und 2.2), bietet sich ihre Verwendung als Zweitkomponente bei der Neuaufnahme und Erweiterung des Schmelzdiagramms NOF-HF an.

7.1 Das Schmelzdiagramm NOF-HF

Dieses Schmelzdiagramm wurde schon einmal von Seel & Schmidt im Konzentrationsbereich von 72 bis 84 Mol-% HF untersucht und zusammen mit dem Schmelzdiagramm NO_2F-HF publiziert (Seel & Hartmann, 1972). Demzufolge sollten die beiden dort aufgeführten intermediären Verbindungen NOF·3HF und NOF·4HF kongruent bei 5.7 bzw. 5°C schmelzen, während in einer älteren Publikation (Seel, 1965) für die Verbindung NOF·3HF noch ein Schmelzbereich von 1 bis 5.6°C angegeben wird, was eigentlich auf ein inkongruentes Schmelzverhalten schließen läßt. Auch die frühere Aussage, daß es fluorwasserstoffärmere Verbindungen als NOF·3HF nicht gäbe, wird durch den in dem Schmelzdiagramm dargestellten Anstieg der Liquidustemperatur zu niedrigem HF-Gehalt hin widerlegt. Ebenso impliziert die in diesem Bereich mit 4.5°C angegebene Temperatur der Eutektikalen die Existenz von noch mindestens einer weiteren Verbindung zwischen NOF·3HF und reinem NOF, da NOF selbst schon bei -134°C schmilzt.

Um die sich daraus ergebenden Unsicherheiten zu klären und auch den bisher unbekannten Teil des Schmelzdiagramms NOF-HF von 84 Mol-% HF bis zum reinen Fluorwasserstoff zu erforschen, wurde eine erneute Untersuchung des Systems mit DTA im Teilbereich 75 bis 100 Mol-% HF durchgeführt, deren Ergebnis das in Abb. 7.1 dargestellte Schmelzdiagramm ist. Charakterisieren läßt sich das Diagramm durch die folgenden Punkte und Linien:

Peritektikale NOF·3HF	-1°C
Schmelzpunkt NOF·4HF	5°C
Peritektikum NOF·7HF	-106°C bei 90.2 Mol-% HF
Eutektikum NOF·7HF-HF	-112°C bei 90.5 Mol-% HF
Schmelzpunkt HF	-83°C

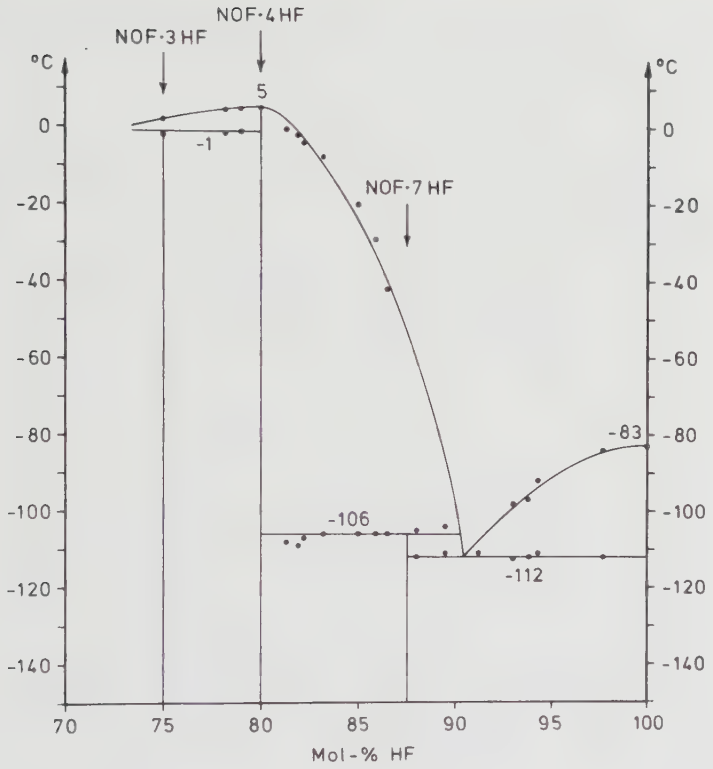


Abb. 7.1 Schmelzdiagramm NOF-HF im Konzentrationsbereich 75 bis 100 Mol-% HF

Die aufgrund ihrer relativ einfachen präparativen Zugänglichkeit (siehe Kap. 2.1) als Randkomponente gewählte Verbindung NOF·3HF schmilzt entgegen den Literaturaussagen inkongruent bei -1°C, was sowohl durch Röntgenpulveraufnahmen als auch durch die später erfolgten Kristallzuchtver-

suche bestätigt wurde. Dagegen schmilzt die Phase NOF·4HF in Übereinstimmung mit der Literatur kongruent bei 5°C. Beide Phasen konnten durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden.

Als völlig neu ist die Existenz einer bei -106°C inkongruent schmelzenden Verbindung der wahrscheinlichen Zusammensetzung NOF·7HF zu bezeichnen. Ihre exakte Zusammensetzung ist noch unbekannt, da die Strukturanalyse dieser Phase noch aussteht und auch der Nachweis ihrer Existenz als stabile Phase des Schmelzdiagramms wegen der langsamen Gleichgewichtseinstellung bei den tiefen Temperaturen erhebliche Schwierigkeiten bereitete. So traten bei praktisch allen Proben zwischen 80 und 90 Mol-% HF bei den DTA-Experimenten in Aufheizphase zwei endotherme Effekte bei -112 und -106°C auf, deren Erklärung ohne zusätzliche, nicht direkt nachweisbare Annahmen, wie die zufällige Temperaturgleichheit zweier thermischer Effekte, nicht möglich war. Eine relativ einfache Deutung bot die Annahme einer weiteren Verbindung mit einem höheren Fluorwasserstoffgehalt als NOF·4HF, welche bei -106°C inkongruent schmilzt, deren Bildung bei den tiefen Temperaturen aber nicht vollständig abläuft oder sogar erst bei Überschreiten der Eutektikalen bei -112°C erfolgt. Nach mehrstündigem Tempern der Proben in der DTA-Apparatur bei -125°C zeigten dann die Proben bis 86.5 Mol-% HF nur noch einen endothermen Effekt bei -106°C, während bei den Proben mit 88 und 89.5 Mol-% HF bei der gleichen Untersuchung immer beide Effekte zu beobachten waren, woraus sich die wahrscheinliche Zusammensetzung NOF·7HF ableiten läßt. Eine Verbindung solcher Zusammensetzung wurde außer in dem in Teil 6 dieser Arbeit beschriebenen System NH_3-HF auch schon im System RbF-HF (Boinon, Marchand & Cohen-Adad, 1972) beobachtet.

Die Guinier-Simon-Untersuchungen an Proben aus diesem Konzentrationsbereich bestätigten die DTA-Ergebnisse:
Nach dem Abschrecken der flüssigen Proben auf -170°C beobachtet man nur das Linienmuster der Verbindung NOF·4HF, zu

dem bei Temperaturerhöhung das Beugungsdiagramm von Fluorwasserstoff hinzutritt, was auf eine Rekristallisation der anfänglich glasartig erstarrten Substanz schließen läßt. Bei weiterer Temperatursteigerung verschwinden dann diese Linien wieder unter gleichzeitiger Abschwächung der Linien von NOF·4HF, während parallel dazu ein neues Beugungsdiagramm auftritt. Dieses dem System NH_3-HF analoge Verhalten läßt auch hier auf eine Fest-Fest-Reaktion von NOF·4HF mit HF schließen, die zu einer neuen HF-reicheren Phase (vermutlich NOF·7HF bzw. NOH_7F_8 analog $NH_4H_7F_8$) führt, deren Linienmuster dann bei -106°C wieder verschwindet, während die Linien von NOF·4HF weiter bis zur Schmelze beobachtet werden können.

Zur Untersuchung des Systems im HF-armen Teil unterhalb von 75 Mol-% HF wurde NOF in flüssiges NOF·3HF eingeleitet, das sich in einer gekühlten Vorlage aus Teflon befand. Das Nitrosylfluorid wurde dabei durch die Reaktion von weiterem NOF·3HF mit gut getrocknetem NaF gewonnen, welches in einer zur völligen Absortion des Fluorwasserstoffs ausreichenden Menge zugesetzt worden war. Die solchermaßen erreichte minimale Konzentration an Fluorwasserstoff betrug dabei ca. 62 Mol-%, und es zeigte sich, daß noch mindestens zwei weitere Verbindungen im NOF-reichen Teil des Schmelzdiagramms existieren müssen. Aufgrund der noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchungen kann auf eine Verbindung NOF·2HF geschlossen werden, die peritektisch bei -15°C schmilzt. Bei noch geringeren Fluorwasserstoffgehalten tritt dann zusätzlich ein in Aufheizung endothermer Effekt bei -50°C auf, der, da Nitrosylfluorid selbst laut Literatur bei -134°C schmilzt, entweder der Peritektikalen einer HF-ärmeren Komponente oder der Eutektikalen zwischen einer solchen kongruent schmelzenden Verbindung und NOF·2HF zugeordnet werden kann. Da Hydrogendifluoride mit ihrem normalerweise sehr kurzen F····F-Abstand im Anion als die stabilsten komplexen Hydrogenfluoride anzusehen sind, sollte die Existenz einer Verbindung

NOF·HF nicht verwundern. Dieser Teil des Schmelzdiagramms ist aber wegen der zur Zeit noch lückenhaften Untersuchung nicht in Abb. 7.1 mit aufgeführt, soll aber in naher Zukunft genauer erforscht werden.

Zusätzlich geplant sind natürlich auch die Röntgenstrukturanalysen aller weiteren Verbindungsphasen in diesem System und eventuell auch der Komponente NOF. Ebenfalls lohnenswert erscheint eine erneute Beschäftigung mit dem von Seel & Hartmann (1972) untersuchten System NO_2F-HF, in dem die Verbindungen $2NO_2F·7HF$, $4NO_2F·21HF$ und $3NO_2F·20HF$ auftreten sollen. Diese Zusammensetzungen würden entweder auf völlig neue komplexe Hydrogenfluoridanionen oder aber auf mehrere verschiedene Anionen nebeneinander hinweisen.

7.2 Die Struktur von NOF·3HF

Für die Einkristallzucht dieser inkongruent schmelzenden Verbindung durch Abkühlung aus der Schmelze stand nur eine Probe mit 75 Mol-% HF zur Verfügung. Daher mußte darauf geachtet werden, den Stabilitätsbereich der fluorwasserstoffreicheren Phase NOF·4HF durch Anwendung eines großen Temperaturgradienten zwischen Schmelze und Feststoff zu überspringen. Alternativ konnte durch Kristallisation von NOF·4HF in einem Teil der Kapillare und damit Abreicherung der Schmelze an HF für diese Gleichgewichtseinstellung mit festem NOF·3HF an anderer Stelle versucht werden. Das erste Verfahren lieferte nur polykristallines Material meist beider Verbindungen nebeneinander. Die darauf versuchte zweite Methode führte zu einem vollen Erfolg, indem hiermit aus ein- und derselben Probe je ein Einkristall der Verbindungen NOF·4HF und NOF·3HF erhalten und zur jeweiligen Strukturbestimmung verwendet werden konnte. Es wurde so vorgegangen, daß zunächst der gesamte Kapillareninhalt bis auf einen winzigen Rest in der Kapillarenspitze aufgeschmolzen wurde. Durch langsame Absenkung der Gasstromtem-

peratur (ca. 0.5°C/Std.) und gleichzeitige Heizung des unteren Kapillarenabschnitts wurde die Feststoffmenge in der Spitze der Kapillare allmählich vergrößert, wobei Konvektion infolge der unterschiedlichen Temperaturen in der Spitze und im unteren Teil der Kapillare für den nötigen Stofftransport sorgte. Innerhalb mehrerer Stunden konnte so in der Kapillarenspitze ein relativ guter Einkristall erzeugt werden, während im unteren Teil eine offensichtlich nach erheblicher Unterkühlung erfolgende rasche Kristallisation nur zu polykristallinem Material führte. Der Einkristall konnte schon aufgrund der Ähnlichkeit seiner Gitterkonstanten mit denen von $NH_3 \cdot 5HF$ bzw. $NH_4[F(HF)_4]$ (siehe Kap. 6.3) durch einen Analogieschluß als $NOF \cdot 4HF$ bzw. $NO[F(HF)_4]$ erkannt werden, was die anschließende Strukturanalyse auch bestätigte. Nach Abschluß aller hierfür an diesem Kristall erforderlichen Röntgenbeugungsmessungen konnte nun aufgrund der erzielten Stofftrennung im unteren Teil der Kapillare mittels Miniatur-Zonenschmelzens auch $NOF \cdot 3HF$ einkristallin erhalten werden. Der Kristall wurde dann auf -126°C abgekühlt und bei dieser Temperatur die Datensammlung durchgeführt. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zur Messung der Intensitäten und zur Verfeinerung der Struktur können der Tab. 7.1 entnommen werden.

Aufgrund einer sich andeutenden Strukturverwandtschaft mit der Verbindung $NH_4[F(HF)_3]$ (ähnliche Gitterkonstanten, gleiche Raumgruppenalternative) wurden zur Strukturlösung die Koordinaten der Nichtwasserstoffatome dieser Verbindung in der Raumgruppe R3c vorgegeben, wobei allerdings die Position des Ammoniumstickstoffatoms für das Nitrosoniumkation NO^+ in zwei ca. 1.2 Å voneinander entfernte Lagen auf der dreizähligen Drehachse aufgespalten wurde. Dieses Modell lieferte nach Verfeinerung einen minimalen R-Wert von 0.117, wobei allerdings keine Konvergenz zu erreichen war und ein mit 0.82 Å sehr kurzer N-O-Abstand resultierte. Da zudem die Atomkoordinaten fast exakt mit den in der

Tab. 7.1 Angaben zur Kristallographie, Datensammlung und Verfeinerung

Substanz	$NOF \cdot 3HF$	
Schmelzpunkt	-1°C (Zers.)	
Meßtemperatur	-126°C	
Kristallsystem	hexagonal	rhomboedrisch
Raumgruppe; Z	$R\bar{3}c$; 6	$R\bar{3}c$; 2
Gitterkonstanten	a = 7.396(1) Å	a = 6.007(1) Å
bei Meßtemperatur	c = 12.678(2)	α = 75.98(1)°
Dichte (ber.)	ρ = 1.81 g/cm^3	
$2\theta_{max}$	70°	
Bewichtungsschema	c = 0.0	
variierte Parameter	21	
beobachtete/symmetrie-unabhängige Reflexe	283 / 294	
R / R'	0.032 / 0.033	
R_w / R'_w	0.036 / 0.036	

Raumgruppe $R\bar{3}c$ zu besetzenden speziellen Lagen übereinstimmten, wurden die weiteren Verfeinerungsversuche in dieser Raumgruppe unternommen.

Nach konvergenter Verfeinerung und Lokalisierung des Wasserstoffatoms des Anions mittels Differenz-Fouriersynthese sowie erneuter, rasch konvergierender Verfeinerung aller Parameter ergab sich ein R-Wert von 0.098 mit einem auf der dreizähligen Drehachse durch die $\bar{3}$-Position zweifach fehlgeordneten Nitrosoniumkation. Eine in diesem Stadium berechnete Differenz-Fouriersynthese mit allen Daten zeigte nun in der Nähe des Kations dicht neben der dreizähligen Drehachse eine erhebliche Restelektronendichte, weshalb das N/O-Mischatom von der Drehachse in eine allgemeine Position verlegt wurde. Dies bedingt, wiederum aufgrund der $\bar{3}$-Lage, ein nunmehr sechsfaches Disorder des Kations. Dem

Tab. 7.2 Atomkoordinaten und thermische Parameter [$Å^2$], hexagonale Aufstellung

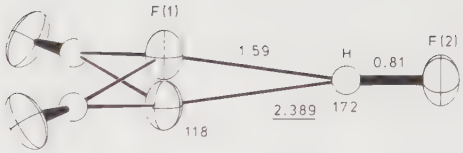
Atom	x	y	z	B
F(1)	0	0	0.2323(1)	2.15(4)
F(2)	0.32161(7)	0	0.25	2.61(2)
N/O	0.0379(3)	0.0332(8)	-0.0309(1)	3.26(14)
H	0.213(3)	0	0.25	5.4(4)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
F(1)	1.69(2)	$=B_{11}$	3.08(11)	$=0.5B_{11}$	0	0
F(2)	1.82(2)	2.52(2)	3.72(3)	$=0.5B_{22}$	$=0.5B_{23}$	-1.40(3)
N/O	3.98(15)	4.38(27)	3.57(5)	3.70(16)	0.46(5)	0.25(8)

Mischatom wurde der Atomformfaktor des Sauerstoffs zugeordnet bei gleichzeitiger Verfeinerung seines Besetzungsfaktors. Eine mögliche weitere Fehlordnung zeigte das Atom F(1) in 32-Position mit einem Verhältnis $B_{33}/B_{11} > 5$. Es wurde daher entlang der dreizähligen Drehachse etwas aus seiner Position herausgerückt und mit variablem z-Parameter sowie als split-Atom mit halbiertem Gewicht weiterbehandelt. Mit diesen Eingriffen sank bei fortgesetzter Verfeinerung der R-Faktor auf den endgültigen Wert von 0.032 und resultierten die in Tab. 7.2 aufgelisteten Atomparameter und die aus Abb. 7.2 zu entnehmenden interatomaren Abstände und Winkel.

Weitere Versuche, zum einen auch die übrigen Atome des Anions von der zweizähligen Drehachse zu entfernen und zum anderen dieses nun stark fehlgeordnete Modell in der Raumgruppe R3c wieder zu ordnen, schlugen fehl. Das Anion $[F(HF)_3]^-$ ist also trotz seiner kristallographischen 32-Symmetrie infolge Fehlordnung des zentralen Fluoratoms nicht planar, sondern pyramidal, wobei aus den Röntgenbeugungsdaten nicht bestimmt werden kann, ob diese Fehlordnung

a)



b)

Abb. 7.2 a) Sechsfach fehlgeordnetes Nitrosonium-Kation (Erläuterung s. Text). Die thermischen Schwingungsellipsoide stellen eine 20 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Das Fehlordnungsmodell zeigt einen Bindungsabstand von 0.946(4) Å.

b) Anion mit den beiden alternativen F(1)-Positionen (s. Text). Die geschätzten Standardabweichungen betragen 0.0005 Å für den unterstrichenen Abstand F(1)····F(2), 0.02 Å für die Abstände unter Beteiligung der Wasserstoffatome und 0.5-1.0° für die entsprechenden Winkel. Der Abstand F(1)-F(1') beträgt 0.448(2) Å. Die Schwingungsellipsoide bedeuten eine 25 %-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

---

statisch oder dynamisch ist. Gegen letzteres spricht eventuell die tiefe Meßtemperatur. Die Auslenkung des zentralen Fluoratoms F(1) aus der Ebene der drei terminalen Fluoratome ist übrigens von fast gleichem Betrag wie bei der geordneten Struktur von $NH_4[F(HF)_3]$ (0.224 bzw. 0.243 Å). Hieraus kann geschlossen werden, daß diese Auslenkung dort

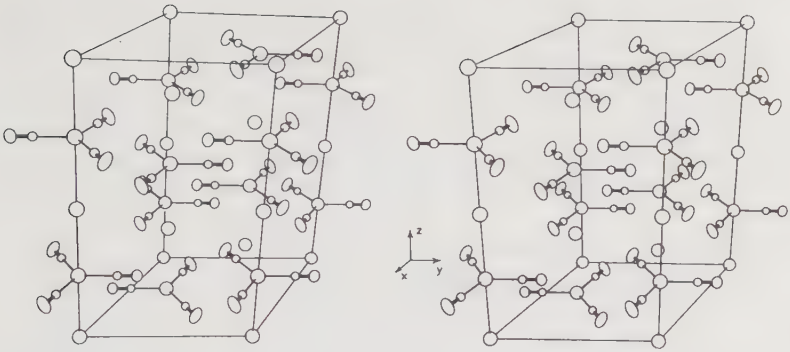


Abb. 7.3 Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle. Aus Gründen der Übersicht wurden die fehlgeordneten Atome N/O und F(1) jeweils durch Kugeln auf den idealisierten Positionen dargestellt.

---

nicht von der Wasserstoffbrücke N-H(3)···F(1) (siehe Kap. 6.2) verursacht wird, sondern trigonale Anionen $[F(HF)_3]^-$ an sich eine flach pyramidale Gestalt besitzen. Die Wasserstoffbrücke bewirkt zusammen mit der geordneten Orientierung der Ammoniumionen lediglich die gleichsinnige Auslenkung aller F(1)-Atome, wodurch die Struktur signifikant azentrisch und polar wird. Andererseits ist eine zu annähernder Kugelform führende Fehlordnung des Nitrosoniumions auch bei anderen Verbindungen mit diesem Kation bekannt (Gortsema & Toeniskoetter, 1966; Toogood & Chieh, 1975), wobei auch ähnlich kurze Bindungsabstände auftreten.

Die Abstände F(1)····F(2) sind mit 2.389 Å hier geringfügig kürzer als in der analogen Ammoniumverbindung mit 2.406 Å, was vermutlich auf die Akzeptorfunktion des Atoms F(2) bei der N-H(2)···F(2)-Wasserstoffbrücke zurückzuführen ist. Die Formulierung mit einem Trihydrogentetrafluoridanion $NO[F(HF)_3]$ ist auch hier angebracht.

Abb. 7.3 zeigt nochmals die hier isolierten NO^+-Kationen und $[F(HF)_3]^-$-Anionen, wobei die drei kürzesten interatomaren Kation-Anion-Abstände mit 2.460 und 2.499 Å zu je einem Atom F(2) und 2.568 Å zu einem Atom F(1) zwar die Summe der van-der-Waals-Radien mit ca. 2.8 Å deutlich unterschreiten, aber wohl auf die gegenseitige Anziehung der Kationen und Anionen zurückzuführen sind.

7.3 Die Struktur von NOF·4HF

Nach der schon im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Kristallzucht dieser kongruent schmelzenden Verbindung wurde der erhaltene Einkristall zur Datensammlung auf -122°C abgekühlt. Die ermittelten kristallographischen Daten und Angaben zur Messung der Intensitäten und Verfeinerung der Struktur finden sich in Tab. 7.3.

Da aufgrund der Gitterkonstanten und Raumgruppe eine Strukturverwandtschaft zu $NH_4[F(HF)_4]$ und KH_4F_5 zu vermuten war, wurden die Lagekoordinaten der Nichtwasserstoffatome dieser Strukturen als Strukturmodell vorgegeben. Dazu wurde die $\bar{4}$-Position des Kations in (0, 1/4, 1/8) in z-Richtung in zwei äquivalente, für das Nitrosoniumion minimal erforderliche Lagen von N/O-Mischatomen auf der zweizähligen Drehachse aufgespalten. Nach Verfeinerung der Nichtwasseratomlagen konnte das fehlende Wasserstoffatom des Anions durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert werden. Nachdem durch Verlegung des N/O-Mischatoms (behandelt als Sauerstoffatom) von der zweizähligen Drehachse in eine allgemeine Lage eine vierfache Fehlordnung erzeugt, der Besetzungsfaktor für dieses Atom mit in die Verfeinerung einbezogen, das Bewichtungsschema angepaßt und sieben durch größere Meßfehler beinträchtigte Reflexe entfernt worden waren, betrug der erzielte R-Wert 0.070. Die ermittelten Atomparameter und interatomaren Abstände und Winkel finden sich in Tab. 7.4 und Abb. 7.4.

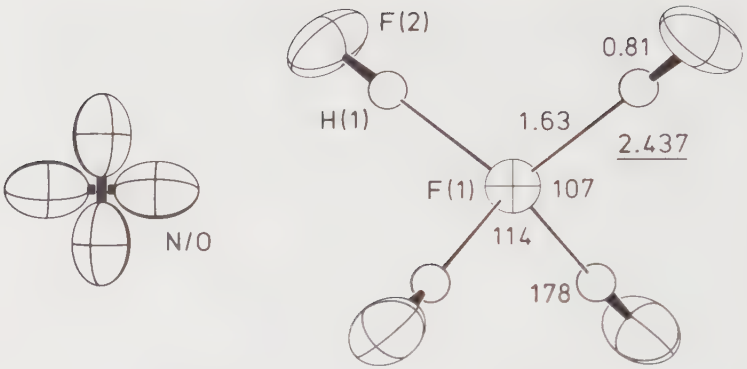
Tab. 7.3 Angaben zur Kristallographie, Datensammlung und Verfeinerung

Substanz	NOF·4HF
Schmelzpunkt	5°C
Meßtemperatur	-122°C
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe; Z	$I4_1/a$; 4
Gitterkonstanten	a = 6.316(3) Å
bei Meßtemperatur	c = 13.301(5)
Dichte (ber.)	ρ = 1.62 g/cm^3
$2\theta_{max}$	70°
Bewichtungsschema	c = 0.015
variierte Parameter	26
beobachtete/symmetrie-unabhängige Reflexe	528 / 579
R / R'	0.070 / 0.074
R_w / R'_w	0.117 / 0.117

Tab. 7.4 Atomkoordinaten und thermische Parameter [Å^2], Ursprung in $\bar{1}$

Atom	x	y	z	B
F(1)	0	0.25	0.625	2.09(2)
F(2)	0.1817(2)	0.5174(2)	0.7251(1)	3.93(3)
N/O	0.0131(8)	0.3283(5)	0.1252(2)	3.11(6)
H	0.119(5)	0.430(5)	0.692(3)	4.2(5)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
F(1)	2.10(4)	$=B_{11}$	2.07(6)	0	0	0
F(2)	4.03(6)	4.53(6)	3.24(5)	-2.01(4)	0.76(3)	-1.64(3)
N/O	2.39(10)	4.89(13)	2.04(8)	0.42(18)	-0.19(5)	-0.16(11)



a) b)

Abb. 7.4 a) Vierfach fehlgeordnetes Nitrosoniumion NO^+ (Erklärung s. Text). Der Abstand N-O beträgt 1.003(4) Å.

b) Das Anion $[F(HF)_4]^-$. Die geschätzten Standardabweichungen betragen 0.001 Å für den unterstrichenen Abstand F(1)····F(2), 0.03 Å für die Abstände unter Beteiligung der Wasserstoffatome und 2-4° für die entsprechenden Winkel. Die $\bar{4}$-Achse verläuft senkrecht innerhalb der Papierebene.

Obwohl die beobachteten Auslöschungen nur für die Raumgruppe $I4_1/a$ typisch waren, wurde versucht, die Struktur unter Abbau der Fehlordnung in den niedersymmetrischen Raumgruppen $I\bar{4}$ und $I4_1$ zu beschreiben. Während in $I\bar{4}$ das Disorder durch die nach wie vor vorhandene $\bar{4}$-Position nicht zu beseitigen ist, kann in $I4_1$ die Fehlordnung durch Fixierung der Atome N und O auf die zweizählige Drehachse gänzlich beseitigt oder zumindest bei allgemeiner Lage der

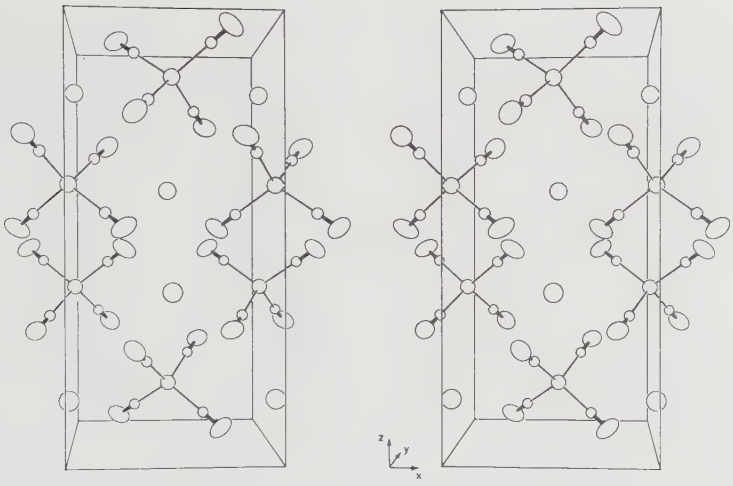


Abb. 7.5 Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle. Zur besseren Übersicht wurde das fehlgeordnete Kation durch eine Kugel in der idealisierten $\bar{4}$-Lage ersetzt.

Atome auf ein zweifaches Disorder reduziert werden. Alle Verfeinerungsversuche jedoch schlugen fehl oder erbrachten zumindest kein besseres Ergebnis als in der höhersymmetrischen Raumgruppe $I4_1/a$, weshalb im folgenden die Struktur nur in dieser Raumgruppe behandelt wird.

Analog zur Struktur von $NO[F(HF)_3]$ besitzt das Fehlordnungsmodell des Nitrosoniumkations auch hier eine mehr oder minder sphärische Gestalt mit einem relativ kurzen Bindungsabstand von 1.003 Å. Die Struktur ist wieder entsprechend der analog zusammengesetzten Ammoniumverbindung als $NO[F(HF)_4]$ zu formulieren, wobei die Abstände F(1)····F(2) mit 2.437 Å gegenüber der Ammoniumverbindung

nur geringfügig verkürzt sind. Auch die Bindungswinkel H(1)···F(1)···H(1') am zentralen Atom F(1) lassen die gleiche, von der idealen Tetraedersymmetrie etwas abweichende Form des Anions erkennen mit zwei Winkeln größer und vier Winkeln kleiner als im Idealfall. Ebenso zeigt die Lage des Wasserstoffatoms in der Brücke keine signifikante Änderung gegenüber dem früher beschriebenen Anion.

Ein Vergleich mit den Parametern der von Coyle, Schroeder & Ibers (1970) strukturanalysierten Verbindung KH_4F_5 zeigt mit Ausnahme des Kations keine nennenswerten Unterschiede. Allerdings existieren hier aufgrund des fehlgeordneten Kations statt der acht etwa gleich weit entfernten Fluornachbarn des Kations vier dichter benachbarte Atome F(2) im Abstand 2.517 bis 2.547 Å und vier entferntere Atome F(2) mit Abständen von 2.993 bis 3.163 Å, wobei die ersteren die Summe der van-der-Waals-Radien von 2.8 Å deutlich unterschreiten, was aber auf die Kation-Anion-Wechselwirkung zurückzuführen sein dürfte. Die dreidimensionale Anordnung der Ionen in der Elementarzelle kann der Abb. 7.5 entnommen werden.

8. Diskussion und Schlußfolgerungen

Die in dieser Arbeit untersuchten Wasserstoffbrücken F-H···F, O-H···F und N-H···F gehören, verglichen mit der Vielzahl von Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an O-H···O-Wasserstoffbrücken, zu den wenig mit Beugungsexperimenten untersuchten Typen (Schuster, Zundel & Sandorfy, 1976; Emsley, 1980). Die bisherigen Untersuchungen von F-H···F-Brücken beschäftigen sich fast ausnahmslos mit Hydrogendifluoriden. Zum direkten Vergleich mit den in dieser Arbeit beschriebenen höheren komplexen Hydrogenfluoriden können nur die beiden bisher bekannten Strukturanalysen von KH_2F_3 (Forrester, Senko, Zalkin & Templeton, 1963) und KH_4F_5 (Coyle, Schroeder & Ibers, 1970) herangezogen werden. Die einzig verfügbaren Aussagen zur Geometrie von Trihydrogentetrafluoriden basieren auf infrarotspektroskopischen Untersuchungen bei tiefen Temperaturen an KH_3F_4 (Harmon & Gennick, 1977) und $[NR_4]H_3F_4$ (Gennick, Harmon & Potvin, 1977) und legen für diese Anionen aufgrund einer vermuteten C_{3v}-Symmetrie eine trigonal-pyramidale Form nahe. Im Widerspruch dazu folgt aus den theoretischen Berechnungen der komplexen Hydrogenfluoridanionen $H_nF_{n+1}^+$ (n=1-4: Clark, Emsley, Jones & Overill, 1981; n=1-6: Glidewell, 1981) für dieses Anion eine geringfügige Bevorzugung der planaren vor der pyramidalen Konformation, während eine Kettenform dieses Anions wesentlich ungünstiger erscheint.

8.1 F-H···F-Wasserstoffbrücken

Aufgrund des in der Hochtemperaturphase von $H_2O \cdot 2HF$ ermittelten F····F-Abstandes von 2.361 Å, der deutlich größer ist als die bisher in Hydrogendifluoriden mit ca. 2.27 Å gefundenen F····F-Abstände, und der signifikant aus der Mittellage der Wasserstoffbrücke abweichenden Wasserstoffatomposition kann dieses Anion als ein neuer Typ von

Hydrogendifluorid angesehen werden. Nach der im Kap. 4.1 auf S. 28 entwickelten Schreibweise sollte daher dieses Anion nicht wie alle übrigen als HF_2^-, sonder als $[F(HF)]^-$ geschrieben werden.

Durch die Formulierung $H_3O[F(HF)_2]\cdot HF$ der Verbindung $H_2O\cdot 4HF$ liegt hier der Vergleich mit KH_2F_3 (Forrester, Senko, Zalkin & Templeton, 1963) nahe, da beide Verbindungen ein Dihydrogentrifluoridanion enthalten. Da aber bei KH_2F_3 die Bestimmung der Wasserstoffatomlagen nicht gelang und auch die Fluoratomlagen eine relativ große Unsicherheit beinhalten, kann lediglich aufgrund des mittleren F····F-Abstandes von 2.33 Å in den beiden unabhängigen Anionen dieser Verbindung vermutet werden, daß diese Anionen ähnlich aufgebaut sind wie das obige Anion $[F(HF)_2]^-$.

In den Verbindungen $NH_3\cdot 4HF$ und $NOF\cdot 3HF$, strukturell als $NH_4[F(HF)_3]$ und $NO[F(HF)_3]$ zu bezeichnen, wurden nahezu identische trigonal-pyramidale Trihydrogentetrafluoridanionen beobachtet, was die in der Literatur (Harmon & Gennick, 1977; Gennick, Harmon & Potvin, 1977) bei anderen Substanzen schon vermutete Form bestätigt. Die Abstände F····F sind gegenüber den Abständen in Dihydrogentrifluoriden etwas verlängert, wobei dieser Abstand bei der Ammoniumverbindung gegenüber der Nitrosoniumverbindung (2.406 bzw. 2.389 Å) wohl aufgrund der Einbeziehung des Anions in das Wasserstoffbrückennetzwerk geringfügig größer ausfällt. Die Auslenkung des zentralen Fluoratoms aus der Ebene der drei terminalen Fluoratome ist bei beiden Verbindungen mit 0.243 bzw. 0.224 Å nicht signifikant verschieden.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten komplexen Hydrogenfluoriden wurden zwei verschiedene Arten von Tetrahydrogenpentafluoriden beobachtet. Einmal findet sich in den Verbindungen $NH_3\cdot 5HF$ bzw. $NH_4[F(HF)_4]$ und $NOF\cdot 4HF$ bzw. $NO[F(HF)_4]$ das gleiche tetraedrische Anion wie in der Verbindung KH_4F_5 (Coyle, Schroeder & Ibers, 1970), wobei alle drei eine enge Strukturverwandtschaft zeigen. Die Abstände F····F betragen 2.444, 2.437 und 2.453 Å und alle tetra-

Tab. 8.1 Übersicht über die verschiedenen interatomaren Abstände in Å und Winkel in °
in Kristallstrukturen von komplexen Hydrogenfluoriden

Substanz	F····F	F-H	H···F	F-H···F	Literatur
$H_3O[F(HF)]$	2.361(1)	0.85(1)	1.52(2)	171(2)	diese Arbeit, Mootz & Poll (1982)
KH_2F_3	~2.33	-	-	-	Forrester, Senko, Zalkin & Templeton (1962)
$H_3O[F(HF)_2]\cdot HF$	2.367(1)	0.90(3)	1.47(3)	173(3)	diese Arbeit, Mootz & Poll (1982)
	2.377(1)	0.77(3)	1.61(3)	174(3)	
	2.460(1)	0.80(3)	1.67(3)	173(3)	
$NH_4[F(HF)_3]$	2.406(1)	0.78(3)	1.63(3)	178(3)	diese Arbeit
$NO[F(HF)_3]$	2.389(1)	0.81(2)	1.59(2)	172(1)	diese Arbeit
KH_4F_5	2.453(2)	0.70(8)	1.76(8)	176(8)	Coyle, Schroeder & Ibers (1970)
$NH_4[F(HF)_4]$	2.444(1)	0.74(2)	1.70(2)	169(1)	diese Arbeit
$NO[F(HF)_4]$	2.437(1)	0.81(3)	1.63(3)	178(4)	diese Arbeit
$NH_4[HF_2(HF)_3]\cdot 3HF$	2.302(2)	0.98(2)	1.32(2)	178(2)	diese Arbeit
	2.391(2)	0.81(2)	1.58(2)	176(2)	
	2.395(2)	0.90(2)	1.50(2)	174(2)	
	2.399(2)	0.80(2)	1.60(2)	170(2)	
	2.522(2)	0.76(2)	1.76(2)	176(2)	
	2.532(2)	0.81(2)	1.72(2)	174(2)	
	2.538(2)	0.88(2)	1.68(2)	164(2)	

edrischen Anionen $[F(HF)_4]^-$ sind entlang der $\bar{4}$-Achse der Raumgruppe geringfügig gestaucht. Die zweite Form des Anions wurde in der Phase $NH_3 \cdot 8HF$ bzw. $NH_4[HF_2(HF)_3] \cdot 3HF$ beobachtet, in der das Anion die Form einer einfach verzweigten Kette aufweist. Dabei besteht das Zentrum des komplexen Anions aber anders als in den anderen Strukturen nicht aus einem Fluoridion, sondern aus einem aufgrund seines kurzen F····F-Abstandes als HF_2^- anzusprechendes Hydrogendifluoridion.

Eine Übersicht über die bisher durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten komplexen Hydrogenfluoride zeigt Tab. 8.1. Dabei wurden allerdings die schon häufiger untersuchten Hydrogendifluoride mit Ausnahme der in dieser Arbeit bestimmten Struktur von $H_3O[F(HF)]$ nicht mit aufgenommen.

Zusammenfassend können alle hier genannten F-H···F-Wasserstoffbrücken, einschließlich der hier nicht genauer diskutierten Brücken der Kristallfluorwasserstoffmoleküle, als stark bezeichnet werden, da die Unterschreitung der van-der-Waals-Abstände stets sehr deutlich ausfällt. Während bei den normalerweise sehr starken und kurzen Wasserstoffbrücken der Hydrogendifluoride HF_2^- das Wasserstoffatom eine zentrierte Lage in der Brücke einnimmt, sind alle in dieser Arbeit bestimmten Brücken mehr oder minder deutlich nicht zentriert. In Abb. 8.1 ist der Zusammenhang der korrespondierenden Abstände F-H und H···F so dargestellt, wie es in der Literatur (Schuster, Zundel & Sandorfy, 1976) für die sehr häufig untersuchten O-H···O-Brücken in analoger Form geschieht. Wegen der relativ kleinen Zahl der Beobachtungen mit der zudem in Bezug auf die Bestimmung der Wasserstoffposition gegenüber der Neutronenbeugung ungenaueren Röntgenbeugung sowie der methodisch bedingt zu klein bestimmten Abstände F-H sollte die Aussage dieses Diagramms aber nicht überinterpretiert werden.

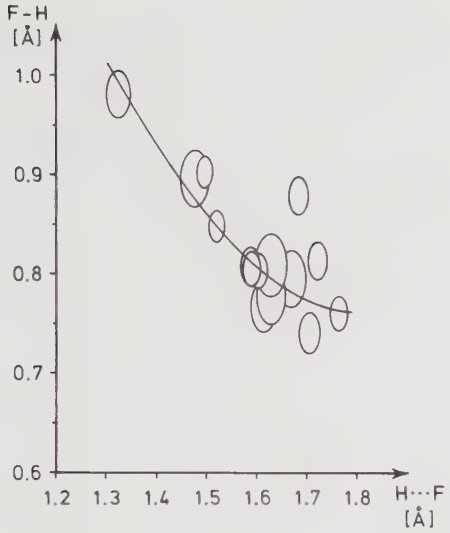


Abb. 8.1 Gegenüberstellung der Abstände F-H und H···F der hier untersuchten F-H···F-Wasserstoffbrücken. Die Ellipsen repräsentieren die Größe der ermittelten Standardabweichungen.

8.2 O-H···F-Wasserstoffbrücken

Die meisten in der Literatur beschriebenen O-H···F-Wasserstoffbrücken besitzen O····F-Abstände von 2.6 Å und mehr, während sehr kurze und damit starke Brücken mit Abständen von etwa 2.4 Å nur relativ selten auftreten. Aus Tab. 8.2 geht hervor, daß die in dieser Arbeit berichteten O-H···F-Brücken zu beiden Gruppen gehören, wobei die Gruppierung O-H in den hier beschriebenen Strukturen immer Teil

eines Oxoniumions H_3O^+ ist. Dabei wird deutlich, daß die langen Abstände O····F von 2.567 bis 2.637 Å stets durch die Beteiligung eines Fluoratoms eines Fluorwasserstoffmoleküls entstehen und dieser Abstand noch zunimmt, je lockerer dieses Fluorwasserstoffmolekül an das Zentralion des Anions gebunden ist. Andererseits bilden sich die kürzesten Wasserstoffbrücken O-H···F mit Abständen von 2.403 bis 2.465 Å zu den Zentralatomen der Anionen aus, die also selbst kein direkt gebundenes Wasserstoffatom besitzen. Die in der Verbindung $H_3O[F(HF)_2]\cdot HF$ mit 2.403 Å auftretende Wasserstoffbrücke wird dabei nur noch von ähnlichen Brücken in $KHPHO_3\cdot HF$ (Altenburg & Mootz, 1971) und $(C_6H_5)_3PO\cdot HF$ (Thierbach & Huber, 1979) mit Längen von 2.383 bzw. 2.384 Å unterboten, die allerdings nicht als O-H···F, sondern als vom Typ F-H···O beschrieben werden. Die beiden anderen in $H_3O[F(HF)_2]\cdot HF$ gefundenen Brücken liegen dagegen im Bereich der von Emsley schon mehrfach untersuchten O-H···F-Brücken bei KF-Addukten der einfachen Dicarbonsäuren mit Längen von ca. 2.44 Å.

Nimmt man zu den beiden hier beschriebenen Strukturen noch die bereits früher untersuchte Verbindung H_3OF (Mootz, Ohms & Poll, 1981) hinzu, so lassen die Mittelwerte der in diesen drei Strukturen auftretenden O····F-Abstände von 2.467 über 2.502 bis 2.536 Å mit steigendem HF-Gehalt eine Zunahme erkennen, die mit der bekannten anomalen Zunahme der Säurestärke von Flußsäure bei steigender Konzentration korreliert und so einen Zusammenhang zwischen dem Verhalten des Fluorwasserstoffs in flüssiger und fester Phase erkennen läßt (Mootz, 1981).

Tab. 8.2 Übersicht über die untersuchten O-H···F-Wasserstoffbrücken mit Abständen in Å und Winkeln in °.

Substanz	O···F	O-H	H···F	O-H···F
$H_3O[F(HF)]$	2.449(1)	0.88(1)	1.57(1)	172(1)
	2.465(1)	0.86(1)	1.61(1)	175(1)
	2.592(1)	0.81(2)	1.78(2)	175(2)
$H_3O[F(HF)_2]\cdot HF$	2.403(1)	1.07(3)	1.35(3)	170(3)
	2.567(1)	0.84(3)	1.73(3)	173(2)
	2.637(1)	0.84(3)	1.81(3)	167(3)

Tab. 8.3 Übersicht über die untersuchten N-H···F-Wasserstoffbrücken mit Abständen in Å und Winkeln in °.

Substanz	N···F	N-H	H···F	N-H···F
$NH_4[F(HF)_3]$	2.846(1)	0.83(2)	2.01(2)	176(2)
	2.921(1)	0.86(2)	2.06(2)	180
$NH_4[F(HF)_4]$	2.875(1)	0.87(2)	2.02(2)	169(1)
$NH_4[HF_2(HF)_3]\cdot 3HF$	2.919(2)	0.90(3)	2.04(3)	165(2)
	2.970(3)	1.07(4)	1.91(4)	170(3)
	3.036(3)	0.79(3)	2.28(3)	163(3)
gegabelte Brücke	3.016(3)	0.74(4)	2.36(4)	148(4)
	2.960(3)	0.74(4)	2.42(4)	131(4)

8.3 N-H•••F-Wasserstoffbrücken

Während aus der Literatur einige sehr kurze N-H•••F-Wasserstoffbrücken bis herab zu 2.591 Å in N_2H_5F (Golič & Lazarini, 1974) bekannt sind, besitzen die in dieser Arbeit untersuchten Brücken Donor-Akzeptor-Abstände von 2.85 Å und mehr (siehe Tab. 8.3), was in etwa der Summe der van-der-Waals-Radien entspricht. Daher sind alle in dieser Arbeit beschriebenen N-H•••F-Wasserstoffbrücken als schwach einzustufen, was auch dadurch unterstrichen wird, daß jedes Ammoniumion in den drei Strukturen zusätzlich zu den über Wasserstoffbrücken gebundenen Fluoratomen noch weitere Fluoratome in vergleichbarem Abstand als Nachbarn besitzt, zu denen keine Wasserstoffbrücken ausgebildet werden.

Die beiden letzten in Tab. 8.3 aufgeführten Brücken zeigen gegenüber den übrigen einige Auffälligkeiten, die darauf zurückzuführen sind, daß in diesen Brücken ein Wasserstoffatom des Ammoniumions eine zweifach gegabelte Wasserstoffbrücke zu zwei Fluoratomen ausbildet. Zum einen führt dies zu einer Verlängerung des H•••F-Abstandes und zum anderen sind die Winkel am Wasserstoffatom nicht so gestreckt wie bei den übrigen Brücken, da aufgrund der Gabelung die Stärke der Wasserstoffbrücke naturgemäß abnimmt. Andererseits ist der dort aufgeführte Abstand N-H mit 0.74 Å, verglichen mit den übrigen dieser Abstände, unrealistisch kurz und täuscht so die großen Abstände H•••F vor.

8.4 Bindungscharakter starker Wasserstoffbrücken

Zusammenfassend lassen sich aus den 34 in dieser Arbeit beschriebenen Wasserstoffbrücken der Form

X-H•••Y mit X = N,O oder F und Y = F

folgende Feststellungen ableiten:

- Ein einzelnes Fluoridanion ohne kovalent gebundenes Wasserstoffatom akzeptiert zumeist drei, aber nie mehr als vier Wasserstoffbrücken.
- Ein Fluoratom mit kovalent gebundenem Wasserstoffatom, also ein Fluorwasserstoffmolekül, akzeptiert meist nur eine, höchstens aber zwei Wasserstoffbrücken.

Außerdem beträgt der Mittelwert der zwölf Bindungswinkel H···F-H an Fluoratomen, die an zwei Wasserstoffbrücken beteiligt sind, 119° mit Extremwerten von 110 und 125° bei geschätzten Standardabweichungen von 1-2° in allen diesen Strukturen. Daraus läßt sich folgern, daß die beiden Wasserstoffbrücken an einem solchen Fluoratom nicht primär auf elektrostatische Wechselwirkung zurückzuführen sind, weil dabei eher eine Häufung der Winkelwerte um 180° zu erwarten wäre. Vielmehr scheint die Wechselwirkung von unbesetzten Orbitalen des Wasserstoffatoms mit den mit freien Elektronen besetzten Orbitalen eines sp_2-hybridisierten Fluoratoms die Ursache der Brückenbindung zu sein.

An Fluoratomen, die drei Wasserstoffbrücken tätigen, beträgt der Mittelwert der 16 Winkel HFH ebenfalls 119° mit Extremwerten von 109 und 133°, wobei beide Werte allerdings am Atom F(4) der Verbindung $NH_3 \cdot 8HF$ unter Beteiligung des Atoms H(5) beobachtet werden, was auf eine eventuell ungenau bestimmte Position dieses Wasserstoffatoms hindeutet. Da bei drei getätigten Wasserstoffbrücken, gleichgültig ob das Fluoratom nur Akzeptor oder auch gleichzeitig Donor ist, sowohl im elektrostatischen Fall wie bei einem Hybridisierungsmodell ein Wert nahe bei 120° resultieren sollte, kann hierbei keinem der beiden Modelle der Vorzug gegeben werden. Dies gilt auch bei den Anionen $[F(HF)_4]^-$, deren tetraedrische Geometrie bei Annahme eines sp_3-hybridisierten zentralen Fluoratoms mit beiden Modellen gleich gut erklärt werden kann.

Auch in der Verbindung $NH_4[F(HF)_3]$ akzeptiert das zentrale Fluoratom insgesamt vier Wasserstoffbrücken, wobei allerdings keine tetraedrische Anordnung resultiert, son-

dern zusätzlich zu den drei Wasserstoffbrücken des trigonal-pyramidalen Anions eine vierte Brücke vom Typ N-H···F senkrecht zur Ebene des Anions verläuft. Diese Geometrie läßt sich gut vereinbaren mit der Annahme eines sp_2-hybridisierten Zentralatoms, bei dem auch das nicht-hybrisierte p_z-Orbital zur Wasserstoffbrückenbindung herangezogen wird.

Alle genannten Tatsachen lassen sich widerspruchsfrei mit einem Hybridisierungsmodell der Wasserstoffbrückenbindung erklären, während eine rein elektrostatische Wechselwirkung dies nicht zufriedenstellend schafft. Auch die Beschränkung auf maximal vier akzeptierte Wasserstoffbrücken ist nur beim Hybridisierungsmodell direkt einsichtig, aber nicht bei einer elektrostatischen Wechselwirkung. So kann also mit einer gewissen Berechtigung behauptet werden, daß die Natur dieser starken Wasserstoffbrücken mit einem Fluoratom als Akzeptor eher einer kovalenten oder koordinativen als einer heteropolaren Bindung ähnelt.

9. Zusammenfassung

Um die Verbindungsbildung von Fluorwasserstoff mit den Protonenakzeptoren Wasser und Ammoniak und dem Fluoridiondonor Nitrosylfluorid zu untersuchen, wurden mit Hilfe der Differenzthermoanalyse die Schmelzdiagramme der binären Systeme D_2O-DF, NH_3-HF und NOF-HF aufgenommen. Durch Röntgenpulveraufnahmen wurden diese Ergebnisse überprüft und geeignete Einkristallzuchtbedingungen für die gefundenen intermediären Phasen ermittelt. Die zur Strukturbestimmung erforderlichen Einkristalle der durchweg tiefschmelzenden Verbindungen wurden durch ein auf dem Diffraktometer ausgeführtes Miniatur-Zonenschmelzverfahren erhalten. Die Ergebnisse der nach den üblichen Methoden durchgeführten Röntgenstrukturanalysen charakterisieren die untersuchten Verbindungen als komplexe Hydrogenfluoride mit starken Wasserstoffbrücken.

Nachstehend sind alle in dieser Arbeit ermittelten Verbindungsphasen und Kristallstrukturen tabellarisch aufgeführt. Unter "Smp." sind bei polymorphen Verbindungen außer dem Schmelzpunkt der stabilen Hochtemperaturphase auch die Umwandlungstemperaturen der Tiefphasen eingetragen. Für Phasen ohne vollständige Strukturanalyse enthält die Spalte "Strukturbeschreibung" durch Vergleich der Röntgenpulverdiagramme gewonnene eingeschränkte Aussagen zur Struktur. Die sonst dort benutzte Formelschreibweise besitzt folgende, in dieser Arbeit zugewiesene Bedeutung:
Bei $[F(HF)_n]^-$ bzw. $[HF_2(HF)_{n-1}]^-$ sind Fluorwasserstoffmoleküle über sehr starke Wasserstoffbrücken F-H···F mit deutlich kürzeren F····F-Abständen als im Fluorwasserstoff selbst an ein Fluorid- bzw. Hydrogendifluoridanion gebunden und bilden zusammen mit diesem ein komplexes Anion. Bei $[...]^-\cdot HF$ ist ein Fluorwasserstoffmolekül über einen Abstand F····F, vergleichbar dem im Fluorwasserstoff selbst, als Kristallfluorwasserstoff (analog Kristallwasser in echten Hydratstrukturen) an das komplexe Anion gebunden.

Substanz	Smp. [°C]	Raumgruppe; Z	Strukturbeschreibung
HF	-83	$Cmc2_1$; 4	HF; gewinkelte Ketten
$H_2O \cdot 2HF$ (trimorph)	-78 (Zers.)	$P2_1/c$; 4	$H_3O[F(HF)]$; Schichten
	-103 (Umw.)		ähnlich $H_3O[F(HF)]$
	metastabil		kein Strukturvorschlag
$H_2O \cdot 4HF$	-100	$P\bar{1}$; 2	$H_3O[F(HF)_2] \cdot HF$; Bänder
$D_2O \cdot DF$	-41		isotyp zu H_3OF ?
$D_2O \cdot 2DF$ (dimorph)	-71 (Zers.)		kein Strukturvorschlag
	-77 (Umw.)		isotyp zu $H_3O[F(HF)]$?
$D_2O \cdot 4DF$ (dimorph)	-99		isotyp zu $H_3O[F(HF)_2] \cdot HF$?
	metastabil		kein Strukturvorschlag
$NH_3 \cdot 3HF$?	metastabil		ähnlich KH_2F_3 ?
$NH_3 \cdot 4HF$ (trimorph)	26		sehr ähnlich $NH_4[F(HF)_3]$
	-62 (Umw.)		sehr ähnlich $NH_4[F(HF)_3]$
	-82 (Umw.)	R3c; 6	$NH_4[F(HF)_3]$; Selbsteinschluß
$NH_3 \cdot 5HF$	-14 (Zers.)	$I4_1/a$; 4	$NH_4[F(HF)_4]$; Selbsteinschluß
$NH_3 \cdot 8HF$	-95 (Zers.)	$P2_1/c$; 4	$NH_4[HF_2(HF)_3] \cdot 3HF$; 3D-Netzwerk
$NOF \cdot 3HF$	-1 (Zers.)	$R\bar{3}c$; 6	$NO[F(HF)_3]$; isolierte Ionen
$NOF \cdot 4HF$	5	$I4_1/a$; 4	$NO[F(HF)_4]$; isolierte Ionen
$NOF \cdot 7HF$	-106 (Zers.)		kein Strukturvorschlag

10. Literaturverzeichnis

ADRIAN, H.W.W. & FEIL, D.
Acta Cryst. A25, 438 (1969)
"The Structure of NH_4F as Determined by Neutron and X-ray Diffraction"

ALTENBURG, H. & MOOTZ, D.
Acta Cryst. B27, 1982 (1971)
"Eine Wasserstoffbrücke vom Typ F-H•••O: Die Kristallstruktur von $K[PHO_2(OH)]\cdot HF$"

ATOJI, M. & LIPSCOMB, W.N.
Acta Cryst. 7, 173 (1954)
"The Crystal Structure of Hydrogen Fluoride"

BAUER, S.H., BEACH, J.Y. & SIMONS, J.H.
J. Amer. Chem. Soc. 61, 19 (1939)
"The Molecular Structure of Hydrogen Fluoride"

BOINON, B., MARCHAND, A. & COHEN-ADAD, R.
C.R. Acad. Hebd. Seances Sci., Ser. C, 275, 1193 (1972)
"Le système binaire acide fluorhydrique - fluorure de rubidium. Etude aux températures inférieures à 60°C."

BRAUER, G.,
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 1, 3. Auflage (1975)

BRODALLA, D. & MOOTZ, D.
Tagung des Arbeitskreises 'Kristallstrukturanalyse von Molekülverbindungen', München (1981)
"Einkristallzucht mittels fokussierter Strahlung"

BUETTNER, J.P. & JACHE, A.W.
Inorg. Chem. 2, 19 (1963)
"The System Ammonium Fluoride - Hydrogen Fluoride - Water at 0 and -20°"

CADY, G.H. & HILDEBRAND, J.H.
J. Amer. Chem. Soc. 52, 3843 (1930)
"Freezing Points of the System Water - Hydrogen Fluoride"

CLARK, J.H., EMSLEY, J., JONES, D.J. & OVERILL, R.E.
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1219 (1981)
"Strong Hydrogen Bonding in the Polyfluorides: ab initio Calculations and a New Method of preparing Potassium Hydrogendifluoride"

COYLE, B.A., SCHROEDER, L.W. & IBERS, J.A.
J. Solid State Chem. 1, 386 (1970)
"The Structure of Potassium Tetrahydrogen Pentafluoride"

EMSLEY, J.
Chem. Soc. Rev. 9, 91 (1980)
"Very Strong Hydrogen Bonding"

EMSLEY, J., JONES, D.J. & KURODA, R.
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2141 (1981)
"Deuteriation of an Asymmetric Short Hydrogen Bond. X-Ray Crystal Structure of $KF\cdot(CH_2CO_2D)_2$"

EULER, R.D. & WESTRUM, Jr.,E.F.
J. Phys. Chem. 65, 1291 (1961)
"Phase Behavior and Thermal Properties of the System NH_4F-HF"

FORRESTER, J.D., SENKO, M.E, ZALKIN, A. & TEMPLETON, D.H.
Acta Cryst. 16, 58 (1963)
"Crystal Structure of KH_2F_3 and Geometry of the $H_2F_3^-$ Ion"

GENNICK, I., HARMON, K.M. & POTVIN, M.M.
Inorg. Chem. 16, 2033 (1977)
"Hydrogen Bonding. 8. Preparation, Properties, and Low-Temperature Infrared Structural Analysis of Ammonium and Alkylammonium Trihydrogen Tetrafluorides and Tetramethylammonium Dihydrogen Trifluoride"

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M.M.
Acta Cryst. B26, 274 (1970)
"On the Application of Phase Relationships to Complex Structures. II. Getting a Good Start"

GLIDEWELL, C.
J. Mol. Structure THEOCHEM 95, 365 (1981)
"MNDO Study of Some Condensed $(H_nF_{n+1})^-$ Anions"

GOLIČ, L. & LAZARINI, F.
Monatshefte Chemie 105, 735 (1974)
"Die Kristallstruktur des Hydrazinium-monofluorids"

GORTSEMA, F.P. & TOENISKOETTER, R.H.
Inorg. Chem. 5, 1217 (1966)
"The Chemistry of Platinum Hexafluoride. I. Reactions with Nitric Oxide, Dinitrogen Tetroxide, Nitrosyl Fluoride, and Nitryl Fluoride"

HAMILTON, W.C. & IBERS, J.A.
Acta Cryst. 16, 1209 (1963)
"Structures of $HCrO_2$ and $DCrO_2$"

HARMON, K.M. & GENNICK, I.
J. Mol. Structure 38, 97 (1977)
"Hydrogen Bonding. VII. Low Temperature Infrared Spectral Studies of Potassium Dihydrogen Trifluoride, Trihydrogen Tetrafluoride, and Tetrahydrogen Pentafluoride; Structure of the $H_3F_4^-$-Ion"

HERBER, R.H.
Inorg. Syntheses 7, 155 (1963)
"43. Chlorine (Cl^{36})-Labelled Deuterium Chloride"

IBERS, J.A.
J. Chem. Phys. 41, 25 (1964)
"Potential Function for the Stretching Region in Potassium Acid Fluoride"

INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, Vol. IV,
The Kynoch Press, Birmingham, England (1974)

JOHNSON, M.W., SANDOR, E. & ARZI, E.
Acta Cryst. B31, 1998 (1975)
"The Crystal Structure of Deuterium Fluoride"

KAMB, B.
Science 150, 205 (1965)
"Structure of Ice VI"

KAMB, B. & DAVIS, B.L.
Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. 52, 1433 (1964)
"Ice VII, the Densest Form of Ice"

McDONALD, T.R.R.
Acta Cryst. 13, 113 (1960)
"The Electron Density Distribution in Ammonium Bifluoride"

MERKEL, C. & BLUMEN, A.
Ber. Bunsengesellschaft Physikal. Chem. 81, 1110 (1977)
"Phasenübergänge in Wasserstoffhaliden: HCl und HF"

MOOTZ, D.
Angew. Chem. 93, 823 (1981)
"Kristallchemisches Korrelat zur Anomalie der Flußsäure"

MOOTZ, D., OHMS, U. & POLL, W.
Z. anorg. allg. Chem. 479, 75 (1981)
"Schmelzdiagramm H_2O-HF und Strukturen der 1:1- und einer 1:2-Phase"

MOOTZ, D. & POLL, W.
Z. anorg. allg. Chem. 484, 158 (1982)
"Kristallstruktur der 1:4-Phase im System Wasser - Fluorwasserstoff und eine neue Untersuchung einer der 1:2-Phasen"

MOROSIN, B.
Acta Cryst. B26, 1635 (1970)
"The wurtzite z-parameter and linear compressibilities for NH_4F"

OELLERS, E.-J.
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf (1981)
"Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen im System Hexafluorokieselsäure - Wasser"

OHMS, U.
Dissertation, Universität Düsseldorf (1979)
"Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen im System Wasser - Fluorwasserstoff sowie Beiträge zur Kristallchemie der 5-Sulfosalicylsäure"

POWELL, H.M.
in L. Mandelcorn (Herausgeber), Non-Stochiometric Compounds, Academic Press, New York und London, 1964

PAULING, L.
Die Natur der chemischen Bindung,
3. Auflage, 1973

PAWLENKO, S.
Z. anorg. allg. Chem. 328, 133 (1964)
"Liquiduspolytherme des quarternären reziproken Systems $H_3O(BF_3OH) + HF \longrightarrow H_3O(BF_4) + H_2O$"

RUFF, O. & STAUB, L.
Z. anorg. allg. Chem. 212, 399 (1933)
"Stickstofffluoride: Teildiagramm des Systems NH_3/HF"

SAYRE, D.
Acta Cryst. 5, 60 (1952)
"The Squaring Method: a New Method for Phase Determination"

SCHUSTER, P., ZUNDEL, G. & SANDORFY, C.
The Hydrogen Bond , Vol. II und III,
North-Holland Publishing Company - Amsterdam, New York,
Oxford (1976)

SEEL, F.
Angew. Chem. 77, 689 (1965)
"Chemie der salpetrigen Säure und ihrer Derivate in flüssigem Fluorwasserstoff"

SEEL, F. & HARTMANN, V.
J. Fluorine Chem. 2, 99 (1972)
"Das Zustandsdiagramm des Systems Nitrylfluorid - Fluorwasserstoff"

SIMON, A.
J. Appl. Cryst. 4, 138 (1971)
"Untersuchungen mit einer neuen Röntgenkamera: Phasenumwandlungen in festem Bromwasserstoff"

SINGH, T.R. & WOOD, J.L.
J. Chem. Phys. 50, 3572 (1969)
"Isotope Effect on the Hydrogen-Bond Length"

STEFFEN, M.
Dissertation, Universität Düsseldorf (1980)
"Kristallstrukturen von Bortrifluorid sowie einfachen Trifluoroborsäuren und Oxonium-tetrafluoroboraten"

THIERBACH, D. & HUBER, F.
Z. anorg. allg. Chem. 451, 137 (1979)
"Darstellung sowie Kristall- und Molekülstruktur von Triphenylphosphinoxidhydrogenfluorid, $(C_6H_5)_3PO \cdot HF$"

TOOGOOD, G.E. & CHIEH, C.
Can. J. Chem. 53, 831 (1975)
"The Structure of $(NO)_2[Ho(NO_3)_5]$, A 10-Coordinate Species"

ULLMANNS ENZYKLOPÄDIE DER TECHNISCHEN CHEMIE, Bd. 11,
S. 595ff., 4. Auflage (1976)

WATT, G.W. & McBRIDE, W.R.
J. Amer. Chem. Soc. 77, 1317 (1955)
"Ammoniates of the Ammonium Halides"

WINSOR, R.V. & CADY, G.H.
J. Amer. Chem. Soc. 70, 1500 (1948)
"The System Cesium Fluoride - Hydrogen Fluoride"

WOOLFSON, M.M.
Rep. Prog. Phys. 34, 369 (1971)
"Direct Methods in Crystallography"

11. Anhang

11.1 Liste der benutzten Rechenprogramme

E-XTL — Structure Determination System - version of November 1976. Syntex Analytical Instruments, 10040 Bubb Road, Cupertino, Calif. 55014, USA.

SHELXTL — Sheldrick, G.M. (1979)
Structure Determination System - Revision 3, July 1981. Nicolet XRD Corp., Cupertino, Calif., USA.

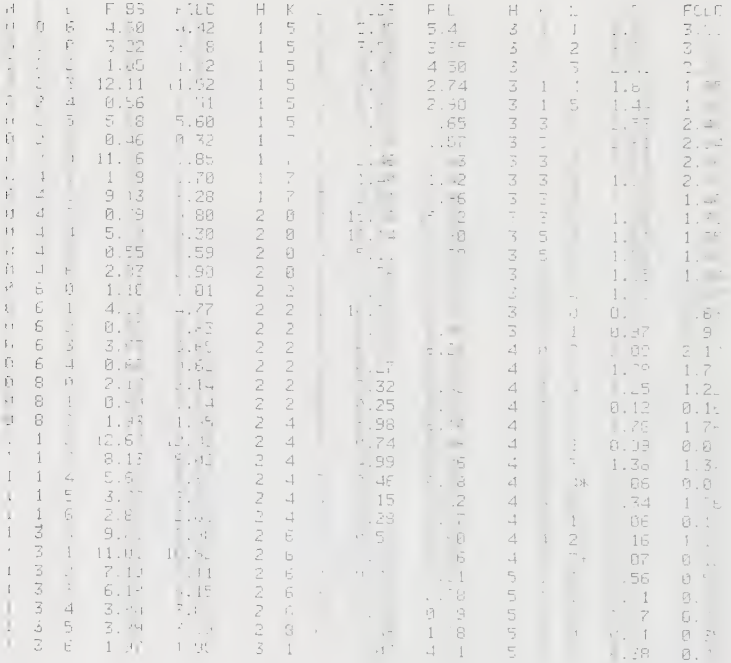
OR TEP II — Johnson, C.K. (1976)
A FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration. ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.

LAZY-PULVERIX — Yvon, K., Jeitschko, W. & Parthe, E. (1977)
A Programme to Calculate X-Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns - version of December 1977. Laboratoire de Cristallographie aux Rayons-X, Université de Genève, Geneva, Switzerland.

11.2 Tabellen der Strukturamplituden

Bei der Gegenüberstellung der beobachteten (FOBS) und berechneten (FCLC) Strukturamplituden sind die bei der Verfeinerung als "nicht beobachtet" eingestuften Reflexe mit "*" gekennzeichnet.

HF	Seite 106
$H_2O \cdot 2HF$	107 - 109
$H_2O \cdot 4HF$	110 - 113
$NH_3 \cdot 4HF$	114
$NH_3 \cdot 5HF$	115
$NH_3 \cdot 8HF$	116 - 120
$NOF \cdot 3HF$	121
$NOF \cdot 4HF$	122



H	K	L	FOBS	FCLC
0	0	2	[illegible]	2.66
0	0	4	[illegible]	16.41
0	0	6	4.16	3.97
0	0	8	15.60	15.73
0	0	10	[illegible]	2.07
0	0	12	[illegible]	12.59
0	0	14	1.54	1.61
0	0	16	[illegible]	[illegible]
0	0	18	[illegible]	[illegible]
0	0	20	[illegible]	[illegible]
0	1	1	[illegible]	[illegible]
0	1	2	5.64	6.51
0	1	3	15.07	[illegible]
0	1	4	26.15	26.22
0	1	5	[illegible]	[illegible]
0	1	6	[illegible]	15.43
0	1	7	[illegible]	[illegible]
0	1	8	[illegible]	1.57
0	1	9	[illegible]	[illegible]
0	1	10	[illegible]	[illegible]
0	1	11	[illegible]	[illegible]
0	1	12	[illegible]	[illegible]
0	1	13	[illegible]	[illegible]
0	1	14	[illegible]	[illegible]
0	1	15	1.37	1.26
0	1	16	3.30	3.55
0	1	17	1.64	1.60
0	1	18	1.57	1.5
0	1	19	0.48	0.40
0	1	20	[illegible]	1.59
0	2	[illegible]	7.32	15.12
0	2	[illegible]	[illegible]	20.09
0	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0	2	4	9.37	10.20
0	2	5	[illegible]	10.5
0	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0	2	[illegible]	[illegible]	3.63
0	2	[illegible]	[illegible]	5.05
0	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0	2	10	[illegible]	[illegible]
0	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0	2	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0	2	13	[illegible]	1.57
0	2	14	[illegible]	[illegible]
0	2	15	[illegible]	1.26
0	2	16	[illegible]	[illegible]
0	2	17	[illegible]	[illegible]
0	2	18	[illegible]	4.15
0	2	19	[illegible]	[illegible]
0	2	20	0.36	0.34
0	3	1	[illegible]	[illegible]
0	3	2	[illegible]	0.12
0	3	3	[illegible]	[illegible]
0	3	4	[illegible]	[illegible]
0	3	5	[illegible]	7.87
0	3	6	[illegible]	2.36
0	3	7	[illegible]	[illegible]
0	3	8	[illegible]	[illegible]
0	3	9	[illegible]	3.45
0	3	10	[illegible]	1.26
0	3	11	1.31	0.12
0	3	12	[illegible]	4.59
0	3	13	5.38	5.36
0	3	14	3.39	3.14
0	3	15	6.20	6.47
0	3	16	[illegible]	[illegible]
0	3	17	0.43	0.46
0	3	18	0.30	[illegible]
0	3	19	[illegible]	2.35
0	4	0	[illegible]	20.52
0	4	1	[illegible]	4.56
0	4	2	0.20	0.13
0	4	3	7.94	7.60
0	4	4	10.00	9.9
0	4	5	4.45	[illegible]
0	4	6	0.40	0.43
0	4	7	3.38	3.35
0	4	8	16.38	16.93
0	4	9	5.58	6.03
0	4	10	1.25	[illegible]
0	4	11	1.74	[illegible]
0	4	12	[illegible]	[illegible]
0	4	13	2.35	[illegible]
0	4	14	0.36	0.54
0	4	15	0.59	0.59
0	4	16	[illegible]	2.37
0	4	17	2.37	[illegible]
0	4	18	[illegible]	0.15
0	5	1	1.44	1.46
0	5	2	[illegible]	[illegible]
0	5	3	5.15	5.40
0	5	4	4.70	4.57
0	5	5	[illegible]	10.26
0	5	6	1.73	[illegible]
0	5	7	5.90	5.89
0	5	8	2.86	2.82
0	5	9	0.39	0.84
0	5	10	1.79	1.87
0	5	11	3.59	3.45

H	K	L	FOBS	FCLC
0	5	12	3.04	2.98
0	5	13	3.41	3.42
0	5	14	[illegible]	3.07
0	5	15	0.95	0.87
0	5	16*	[illegible]	0.03
0	5	17	[illegible]	[illegible]
0	5	18	[illegible]	1.03
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.36
[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.56	3.51
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	5.06	[illegible]
0	6	5	0.60	0.59
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.73
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.39	0.30
[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.71	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.15	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.50
[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.74	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.13
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.38
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.60
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.06	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.64
[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.08	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.30	0.34
[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.25	4.25
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.51	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.35	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.74	0.09
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.34	0.65
[illegible]	[illegible]	[illegible]	4.57	4.56
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.59
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.37	1.01
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.39
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.53
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.33	0.37
[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.03	2.04
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.20	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.30	0.75
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.48	1.50
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.09
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.06
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.31
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.91	0.83
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.15
1	0	-20	4.40	4.34
1	0	-18	7.48	7.33
1	0	-16	2.13	[illegible]
1	0	-14	[illegible]	[illegible]
1	0	-12	[illegible]	6.79
1	0	-10	0.99	[illegible]
1	0	-8	[illegible]	[illegible]
1	0	-6	[illegible]	[illegible]
1	0	-4	24.45	[illegible]
1	0	-2	[illegible]	[illegible]
1	0	0	[illegible]	[illegible]
1	0	2	[illegible]	23.00
1	0	4	0.46	[illegible]
1	0	6	4.74	4.36
1	0	8	[illegible]	26.46
1	0	10	5.65	[illegible]
1	0	12	7.56	[illegible]
1	0	14	4.03	4.33
1	0	16	[illegible]	2.45
1	0	18	1.86	[illegible]
1	1	-20	0.56	0.53
1	1	-19	[illegible]	1.00
1	1	-18	0.64	0.56
1	1	-17	3.48	3.38
1	1	[illegible]	0.52	0.50

H	K	L	FOBS	FCLC
1	1	-15	4.65	4.69
1	1	-14	7.17	7.09
1	1	-13	[illegible]	[illegible]
1	1	-12	[illegible]	7.34
1	1	-11	9.03	[illegible]
1	1	-10	5.64	4.90
1	1	-9	12.47	[illegible]
1	1	-8	[illegible]	9.38
1	1	-7	3.43	3.42
1	1	-6	4.76	4.15
1	1	-5	[illegible]	6.30
1	1	-4	14.54	13.37
1	1	[illegible]	4.40	4.79
1	1	-1	16.56	15.39
1	1	[illegible]	4.43	4.47
1	1	[illegible]	26.19	27.00
1	1	[illegible]	21.65	20.85
1	1	[illegible]	3.09	2.98
1	1	[illegible]	1.05	1.31
1	1	[illegible]	10.34	[illegible]
1	1	[illegible]	3.82	3.72
1	1	[illegible]	6.41	5.37
1	1	[illegible]	1.57	1.57
1	1	[illegible]	3.95	4.07
1	1	[illegible]	5.43	5.21
1	1	[illegible]	3.84	3.81
1	1	14	6.57	6.53
1	1	15	0.79	0.71
1	1	16	1.19	[illegible]
1	1	17	2.43	2.46
1	1	18	1.72	1.72
1	1	19	2.75	2.69
1	2	-20*	0.18	0.15
1	2	-19	0.32	0.25
1	2	-18	3.53	3.51
1	2	-17	2.65	2.64
1	2	-16	2.26	2.21
1	2	-15*	0.16	0.19
1	2	-14	6.02	5.95
1	2	-13	3.61	3.61
1	2	-12	4.03	4.03
1	2	-11	[illegible]	[illegible]
1	2	-10	10.73	10.76
1	2	-9	5.60	5.52
1	2	-8	13.83	13.70
1	2	-7	3.27	2.84
1	2	-6	3.08	3.13
1	2	-5	[illegible]	11.20
1	2	-4	4.28	[illegible]
1	2	-3	[illegible]	[illegible]
1	2	-2	15.72	15.78
1	2	-1	5.75	5.87
1	2	0	[illegible]	[illegible]
1	2	1	[illegible]	[illegible]
1	2	2	[illegible]	4.54
1	2	3	[illegible]	3.73
1	2	4	20.12	21.66
1	2	5	[illegible]	5.96
1	2	6	2.62	[illegible]
1	2	7	[illegible]	[illegible]
1	2	8	6.16	5.88
1	2	9	5.38	4.25
1	2	10	5.42	5.66
1	2	11	2.75	2.79
1	2	12	3.40	3.37
1	2	13	3.24	3.05
1	2	14	4.22	4.22
1	2	15	0.87	0.85
1	2	16	1.59	1.57
1	2	17	1.84	1.79
1	2	18	3.07	2.95
1	2	19	0.65	0.63
1	3	-19	3.49	3.47
1	3	-18*	0.17	0.32
1	3	-17	2.48	2.42
1	3	-16	2.57	2.59
1	3	-15*	0.16	[illegible]
1	3	-14	3.13	3.07
1	3	-13	0.91	0.76
1	3	-12	3.32	3.29
1	3	-11	1.34	1.37
1	3	-10	1.41	1.90
1	3	-9	5.21	6.01
1	3	-8	5.99	[illegible]
1	3	-7	18.43	19.67
1	3	-6	3.46	[illegible]
1	3	-5	3.52	[illegible]
1	3	-4	13.62	[illegible]
1	3	-3	15.08	14.25
1	3	-2	[illegible]	3.89
1	3	-1	[illegible]	[illegible]
1	3	0	5.53	5.58
1	3	1	3.30	3.70
1	3	2	5.48	[illegible]
1	3	3	4.10	[illegible]
1	3	4	13.52	[illegible]
1	3	5	10.42	9.98
1	3	6	3.67	3.23
1	3	7	0.30	0.76

H	K	L	FOBS	FCLC
1	3	8	0.37	0.93
1	3	9	10.29	10.36
1	3	10	1.30	1.92
1	3	11	8.67	8.74
1	3	12	3.74	4.23
1	3	13*	0.19	0.21
1	3	14	2.87	2.35
1	3	15	2.44	2.45
1	3	16	1.12	1.13
1	3	17	0.86	0.81
1	3	18*	0.20	0.28
1	4	-19*	0.22	[illegible]
1	4	-18*	0.25	0.33
1	4	-17	2.22	2.23
1	4	-16	1.07	1.09
1	4	-15	0.61	0.60
1	4	-14	3.96	4.07
1	4	-13	3.81	3.79
1	4	-12	8.80	8.95
1	4	-11	0.49	0.45
1	4	-10	2.99	3.00
1	4	-9	2.92	2.90
1	4	-8	2.46	2.43
1	4	-7	3.34	3.32
1	4	-6	7.46	7.29
1	4	-5	5.12	4.89
1	4	-4	10.16	10.64
1	4	-3	1.82	1.77
1	4	-2	2.98	2.72
1	4	-1	9.52	9.30
1	4	0	20.37	20.77
1	4	1	2.34	2.45
1	4	2	12.43	12.30
1	4	3	6.40	6.93
1	4	4	12.85	13.20
1	4	5	6.03	5.41
1	4	6	3.76	3.64
1	4	7	2.90	2.32
1	4	8	7.01	7.08
1	4	9	2.62	2.56
1	4	10	4.20	4.24
1	4	11	1.29	1.38
1	4	12	0.63	0.86
1	4	13	1.54	1.44
1	4	14	1.91	1.96
1	4	15	1.17	1.15
1	4	16	4.52	4.60
1	4	17	1.73	1.76
1	4	18	0.50	0.46
1	5	-18	1.71	1.72
1	5	-17	2.32	2.38
1	5	-16	2.24	2.34
1	5	-15	2.17	2.15
1	5	-14	[illegible]	0.87
1	5	-13	1.14	1.17
1	5	-12	0.79	0.73
1	5	-11	4.27	4.35
1	5	-10	[illegible]	2.75
1	5	-9	5.09	5.38
1	5	-8	0.69	0.69
1	5	-7	2.77	2.81
1	5	-6	11.29	11.55
1	5	-5	3.18	3.32
1	5	-4	3.58	3.67
1	5	-3*	0.18	0.01
1	5	-2	3.80	3.78
1	5	-1	4.86	4.98
1	5	0	1.22	1.10
1	5	1	11.00	11.11
1	5	2	0.67	0.64
1	5	3	6.89	7.04
1	5	4	4.87	5.27
1	5	5	0.92	0.94
1	5	6	9.00	8.74
1	5	7	4.43	3.96
1	5	8	1.18	1.37
1	5	9	3.01	3.13
1	5	10	5.37	5.56
1	5	11	1.60	1.90
1	5	12	1.53	1.62
1	5	13	2.31	2.42
1	5	14*	0.20	0.01
1	5	15	0.34	0.22
1	5	16	1.62	1.67
1	5	17	1.40	1.46
1	6	-17	[illegible]	[illegible]
1	6	-16	1.78	1.66
1	6	-15*	[illegible]	1.08
1	6	-14	[illegible]	0.31
1	6	-13	0.71	[illegible]
1	6	-12	0.36	0.90
1	6	-11	[illegible]	1.54
1	6	-10	[illegible]	6.80
1	6	-9	[illegible]	1.02
1	6	-8*	0.15	0.05
1	6	-7	0.36	0.03
1	6	-6	3.31	3.34
1	6	-5	1.12	1.08

H	K	L	FOBS	FCLC
1	6	-4	3.36	3.44
1	6	-3	1.62	1.63
1	6	-2	7.65	7.37
1	6	-1	0.82	0.73
1	6	0	8.05	8.16
1	6	1	0.81	0.80
1	6	2	[illegible]	[illegible]
1	6	3	[illegible]	1.75
1	6	4	0.49	0.21
1	6	5	1.75	1.65
1	6	6	6.73	6.90
1	6	7	1.18	0.92
1	6	8	2.71	2.81
1	6	10	2.41	2.66
1	6	11*	0.29	0.14
1	6	12	4.54	4.68
1	6	13	0.46	0.38
1	6	14	2.73	2.74
1	6	15	[illegible]	0.75
1	6	16	0.99	0.99
1	7	-15	2.57	2.63
1	7	-14	0.30	0.14
1	7	-13*	0.27	0.27
1	7	-12*	0.16	0.02
1	7	-11	2.30	2.32
1	7	-10	2.62	2.66
1	7	-9	3.07	3.16
1	7	-8	1.05	1.03
1	7	-7	1.78	1.75
1	7	-6	4.41	4.44
1	7	-5*	0.21	0.18
1	7	-4	3.98	4.11
1	7	-3	1.78	1.82
1	7	-2	0.53	0.56
1	7	-1	2.19	2.26
1	7	0	2.68	2.57
1	7	1	5.81	6.00
1	7	2	1.58	1.54
1	7	3	4.13	4.30
1	7	4	2.90	2.33
1	7	5	1.08	0.83
1	7	6	4.58	4.92
1	7	7	2.62	2.76
1	7	8	0.33	0.29
1	7	9	1.31	1.29
1	7	10	1.82	1.90
1	7	11	1.18	1.23
1	7	12	1.42	1.48
1	7	13	1.11	1.20
1	7	14*	0.17	0.02
1	8	-13	0.71	0.70
1	8	-12	2.84	2.93
1	8	-11	0.31	0.23
1	8	-10	0.82	0.50
1	8	-9	2.61	2.71
1	8	-8	0.68	0.60
1	8	-7*	0.16	0.16
1	8	-6	1.85	1.85
1	8	-5	3.05	3.05
1	8	-4	2.39	2.41
1	8	-3	1.65	1.93
1	8	-2	0.96	0.93
1	8	-1	1.41	1.40
1	8	0	4.17	[illegible]
1	8	1	[illegible]	[illegible]
1	8	2	2.57	2.59
1	8	3	1.31	1.37
1	8	4	2.09	2.17
1	8	5	0.45	0.40
1	8	6	1.11	1.18
1	8	7	1.43	1.92
1	8	8	1.40	2.01
1	8	9	1.56	1.60
1	8	10	1.13	1.16
1	8	11	1.28	1.70
1	8	12*	0.17	0.12
1	8	13	1.31	0.52
1	9	-11	0.50	0.37
1	9	-10	0.38	0.54
1	9	-9	1.12	1.11
1	9	-8	0.34	0.00
1	9	-7	2.98	2.39
1	9	-6	1.45	1.44
1	9	-5	2.02	1.99
1	9	-4	1.20	1.19
1	9	-3	2.50	2.51
1	9	-2	0.49	0.50
1	9	-1	2.91	2.44
1	9	0	0.59	0.63
1	9	1*	0.16	[illegible]
1	9	2	1.49	[illegible]
1	9	3	0.40	0.30
1	9	4	1.04	1.01
1	9	5	1.71	1.72
1	9	6	0.59	0.42
1	9	7	0.30	0.43
1	9	8	0.69	0.77
1	9	9	2.05	2.30

H	K	L	FOBS	FCLC
1	9	10	0.32	0
1	10	-7	0.32	0
1	10	-6*	0.24	[illegible]
1	10	-5	0.58	0
1	10	-4*	0.17	0
1	10	-3*	0.27	0
1	10	-2	1.25	2
1	10	-1	1.27	1
1	10	0	0.50	0
1	10	1	0.58	0
1	10	2*	0.28	0
1	10	3	1.34	1
1	10	4	1.35	2
1	10	5	1.27	1
1	10	6	[illegible]	[illegible]
1	10	7	0.35	0
2	0	-20*	0.22	0
2	0	-18	2.13	2
2	0	-16	0.32	0
2	0	-14	5.36	5
2	0	-12	7.87	7
2	0	-10	15.63	15
2	0	-8	3.77	9
2	0	-6	6.91	7
2	0	-4	2.52	2.
2	0	-2	10.33	10.
2	0	0	14.64	15.
2	0	2	28.37	28.
2	0	4	20.94	21.
2	0	6	7.34	[illegible]
2	0	8	2.65	2.
2	0	10	9.09	3.
2	0	12	0.68	0.
2	0	14	[illegible]	0.
2	0	16	3.53	3.
2	0	18	2.70	[illegible]
2	1	-20	1.73	1.
2	1	-19	2.75	2.
2	1	-18	1.37	1.
2	1	-17	0.41	0.
2	1	-16	4.81	[illegible]
2	1	-15	3.30	[illegible]
2	1	-14	1.53	1.
2	1	-13	4.09	3.
2	1	-12*	[illegible]	0.
2	1	-11	3.63	3.
2	1	-10	3.23	3.
2	1	-9	4.67	4.
2	1	-8	1.26	1.
2	1	-7	[illegible]	[illegible]
2	1	-6	17.36	17.
2	1	-5	8.19	[illegible]
2	1	-4	18.92	13.
2	1	-3	21.41	21.
2	1	-2	4.17	4.
2	1	-1	13.86	13.
2	1	0	9.95	10.
2	1	1	2.59	2.
2	1	2	2.86	3.
2	1	3	7.30	6
2	1	4	10.17	10
2	1	5	4.99	5
2	1	6	[illegible]	12
2	1	7	5.55	5.
2	1	8	1.19	1.
2	1	9	5.87	5.
2	1	10	6.80	6.
2	1	11	1.19	1.
2	1	12	4.00	4.
2	1	13	3.40	3
2	1	14*	0.20	0.
2	1	15	3.48	[illegible]
2	1	16	1.16	[illegible]
2	1	17	1.17	[illegible]
2	1	18	0.92	0.
2	2	-19	0.63	0.
2	2	-18	1.34	1
2	2	-17	1.44	1
2	2	-16	4.76	4
2	2	-15	0.72	0
2	2	-14	2.30	2.
2	2	-13	[illegible]	[illegible]
2	2	-12	4.58	4.
2	2	-11	[illegible]	0
2	2	-10	[illegible]	4.
2	2	-9	6.31	[illegible]
2	2	-8	[illegible]	11
2	2	-7	1.08	[illegible]
2	2	-6	10.47	11
2	2	-5	[illegible]	[illegible]
2	2	-4	[illegible]	4.
2	2	-3	[illegible]	0.
2	2	-2	5.65	5
2	2	-1	8.79	[illegible]
2	2	0	28.25	29.
2	2	1	1.64	1
2	2	2	4.06	4.
2	2	3	10.00	9.

H	K	L	FOBS	FCLC
4	3	-9	4.15	4.30
4	3	-8	1.97	2.03
4	3	-7	3.55	[illegible]
4	3	-6	2.33	[illegible]
4	3	-5	1.08	0.47
4	3	-4	2.15	2.24
4	3	-3	5.75	5.34
4	3	-2	0.26	0.22
4	3	-1	[illegible]	[illegible]
4	3	0	1.36	1.34
4	3	1	[illegible]	0.35
4	3	2	[illegible]	1.36
4	3	3	1.56	1.41
4	3	4	1.53	1.57
4	3	5	1.22	1.20
4	3	6	1.33	0.45
4	3	7	1.69	1.78
4	3	8*	0.19	0.21
4	3	9	3.35	3.36
4	3	10	0.91	1.17
4	3	11	1.20	1.16
4	3	12	1.20	1.21
4	3	13	1.22	1.25
4	4	-15	1.21	1.21
4	4	-14	3.18	3.22
4	4	-13	1.03	0.46
4	4	-12	0.34	0.07
4	4	-11	0.36	0.31
4	4	-10	0.60	0.56
4	4	-9	2.63	2.59
4	4	-8	3.04	3.11
4	4	-7	0.84	0.73
4	4	-6	1.65	1.61
4	4	-5	1.99	2.02
4	4	-4	0.42	0.16
4	4	-3	1.60	1.66
4	4	-2	5.00	4.96
4	4	-1	1.44	1.44
4	4	0	1.86	1.83
4	4	1	0.69	0.48
4	4	2	2.67	2.65
4	4	3	2.53	2.56
4	4	4	2.34	2.24
4	4	5	0.56	0.39
4	4	6	2.23	2.22
4	4	7	1.82	1.88
4	4	8	2.03	2.08
4	4	9*	0.20	0.13
4	4	10	0.53	0.45
4	4	11	0.78	0.75
4	4	12	0.44	0.44
4	5	-14	1.27	1.28
4	5	-13	1.63	1.61
4	5	-12	1.53	1.57
4	5	-11	2.14	2.18
4	5	-10	0.57	0.59
4	5	-9	0.74	0.89
4	5	-8	[illegible]	[illegible]
4	5	-7	1.47	1.10
4	5	-6	1.15	1.15
4	5	-5	0.55	0.46
4	5	-4	1.02	1.02
4	5	-3	0.39	0.34
4	5	-2	1.65	1.77
4	5	-1	2.50	2.48
4	5	0	0.39	0.15
4	5	1	3.18	3.19
4	5	2	2.98	2.97
4	5	4	2.61	2.59
4	5	5	1.26	1.22
4	5	6*	0.22	0.13
4	5	7	1.39	1.40
4	5	8	1.42	1.47
4	5	9	0.60	0.70
4	5	10*	0.17	0.23
4	5	11	0.41	0.46
4	6	12	1.63	1.65
4	6	-11	0.55	0.65
4	6	-10	0.50	0.46
4	6	-9*	0.17	0.06
4	6	-8*	0.30	0.26
4	6	-7	0.74	0.74
4	6	-6	3.30	3.26
4	6	-5	0.47	0.51
4	6	-4	3.63	3.65
4	6	-3	0.55	0.53
4	6	-2	[illegible]	[illegible]
4	6	-1	0.63	0.61
4	6	0	0.36	0.30
4	6	1	0.79	0.74
4	6	2	0.35	0.25
4	6	3	0.60	0.60
4	6	4	1.04	0.54
4	6	5*	0.22	0.11
4	6	6	0.39	0.35
4	6	7	0.33	0.11

H	K	L	FOBS	FCLC
4	6	8	2.02	2.00
4	6	9*	0.23	0.15
4	6	10	0.40	0.90
4	7	-9	1.22	1.23
4	7	-8	1.65	1.33
4	7	-7	0.68	0.72
4	7	-6	0.72	0.66
4	7	-5	0.72	0.68
4	7	-4*	0.17	0.01
4	7	-3	0.36	0.35
4	7	-2	0.37	0.17
4	7	-1	1.69	1.61
4	7	0	0.73	0.75
4	7	1	1.70	1.63
4	7	2	1.76	1.78
4	7	3	0.77	0.72
4	7	4	1.93	1.93
4	7	5	1.52	1.42
4	7	6	0.62	0.62
4	7	7	0.87	0.35
4	8	-6	0.69	0.64
4	8	-5	1.19	1.24
4	8	-4*	0.27	0.20
4	8	-3*	0.26	0.26
4	8	-2	1.84	1.80
4	8	-1	1.73	1.73
4	8	0	0.76	0.72
4	8	1*	0.17	0.04
4	8	2	0.38	0.37
4	8	3	0.72	0.64
5	0	-14	2.35	2.25
5	0	-12	2.06	2.05
5	0	-10	2.45	2.37
5	0	-8	2.35	2.46
5	0	-6	0.50	0.59
5	0	-4	2.34	2.36
5	0	-2	2.39	2.35
5	0	0	2.55	2.47
5	0	2	3.15	3.07
5	0	4	0.45	0.24
5	0	6	0.74	0.66
5	0	8	2.09	2.04
5	0	10	0.36	0.37
5	1	14	0.57	0.59
5	1	-13	0.83	0.88
5	1	-12	1.45	1.53
5	1	-11	0.32	0.41
5	1	-10	0.73	0.68
5	1	9	0.63	0.54
5	1	-8	3.14	3.08
5	1	-7	0.36	0.20
5	1	-6	1.39	1.40
5	1	5	2.79	2.74
5	1	-4	1.00	0.98
5	1	3	2.73	[illegible]
5	1	2	0.54	0.30
5	1	-1	0.51	0.18
5	1	0	0.48	0.44
5	1	1	1.41	1.42
5	1	2	2.37	2.37
5	1	3	1.09	1.21
5	1	4	2.52	2.49
5	1	5*	0.21	0.56
5	1	6*	0.26	0.27
5	1	7	1.11	[illegible]
5	1	8	1.30	1.35
5	1	9	0.67	0.69
5	1	10*	0.29	0.28
5	2	-13	0.96	0.96
5	2	-12	0.46	0.39
5	2	-11	1.55	1.49
5	2	10	1.81	1.78
5	2	-9	1.08	1.14
5	2	-8	1.25	1.13
5	2	-7	1.01	1.01
5	2	-6	1.34	1.37
5	2	-5	1.42	1.40
5	2	-4	1.29	1.25
5	2	-3	0.45	0.45
5	2	-2	4.06	4.02
5	2	-1	1.72	1.69
5	2	0	0.96	0.94
5	2	1	0.87	0.39
5	2	2	0.71	0.61
5	2	3	1.53	1.50
5	2	4	0.82	0.79
5	2	5	0.52	0.59
5	2	6	1.14	1.16
5	2	7	1.10	1.15
5	2	8*	0.17	0.28
5	2	9*	0.17	0.05
5	3	-12*	[illegible]	0.19
5	3	11	[illegible]	1.69
5	3	-10	0.82	0.49
5	3	-9	0.93	0.87
5	3	-8	1.30	1.30

H	K	L	FOBS	FCLC
5	3	-7	[illegible]	2.91
5	3	-6	[illegible]	1.19
5	3	-5*	[illegible]	0.22
5	3	-4	1.06	1.09
5	3	-3*	0.20	0.03
5	3	-2	0.36	0.34
5	3	-1	1.69	1.61
5	3	0	1.27	1.25
5	3	1	0.94	0.86
5	3	2	1.14	1.09
5	3	3	1.49	1.46
5	3	4	1.09	1.18
5	3	5	2.81	2.79
5	3	6*	[illegible]	0.28
5	3	7	0.55	0.46
5	3	8*	[illegible]	0.37
5	3	9	1.00	1.04
5	4	-11	[illegible]	1.07
5	4	-10	0.44	0.49
5	4	-9	0.31	0.32
5	4	-8	1.61	1.60
5	4	-7	0.91	0.96
5	4	-6	2.13	2.06
5	4	-5	0.78	0.75
5	4	-4	1.09	1.05
5	4	-3	0.61	0.59
5	4	-2	0.74	0.68
5	4	-1	1.86	1.92
5	4	0	2.67	2.65
5	4	1	0.61	0.57
5	4	2	0.29	0.20
5	4	3	1.17	1.19
5	4	4	0.77	0.73
5	4	5	0.39	0.36
5	4	6	1.10	1.01
5	4	7	0.47	0.50
5	5	-9*	0.17	0.10
5	5	-8	0.49	0.53
5	5	-7*	0.17	0.16
5	5	-6	[illegible]	1.54
5	5	-5	[illegible]	2.29
5	5	-4	1.69	1.64
5	5	-3	1.49	1.47
5	5	-2	0.54	0.46
5	5	-1*	0.17	0.06
5	5	0	1.85	1.80
5	5	1	0.42	0.52
5	5	2	0.81	0.75
5	5	3	0.94	0.97
5	5	4	0.43	0.45
5	5	5	0.33	0.29
5	5	6	0.82	0.84
5	6	-7*	0.17	0.16
5	6	-6	0.89	0.92
5	6	-5	0.42	0.32
5	6	-4	0.41	0.37
5	6	-3	0.73	0.68
5	6	-2	0.43	0.44
5	6	-1*	[illegible]	0.04
5	6	0*	[illegible]	0.02
5	6	1	0.37	0.40
5	6	2	1.37	[illegible]
5	6	3*	0.18	0.06
6	0	8	0.35	0.31
6	0	6	[illegible]	0.93
6	0	-4	1.63	1.60
6	0	-2	1.34	1.25
6	0	0	0.89	0.88
6	0	2	1.21	1.27
6	1	-8*	0.23	0.30
6	1	-7	1.17	1.19
6	1	-6	0.53	0.58
6	1	-5*	0.20	0.07
6	1	-4	1.35	1.38
6	1	-3	0.58	0.65
6	1	-2	0.28	0.31
6	1	-1	[illegible]	0.32
6	1	0	[illegible]	1.59
6	1	1	[illegible]	0.34
6	1	2	0.66	0.64
6	1	3	1.30	0.34
6	2	-7	[illegible]	0.70
6	2	-6	[illegible]	1.50
6	2	-5	0.71	[illegible]
6	2	-4*	[illegible]	0.15
6	2	-3	0.35	0.35
6	2	-2	1.05	0.99
6	2	-1	0.60	0.63
6	2	0*	0.17	0.16
6	2	1	0.57	0.55
6	2	2*	[illegible]	[illegible]
6	3	-4*	0.12	[illegible]
6	3	-3	0.63	0.63
6	3	-2*	0.12	0.02
6	3	-1	1.22	1.19
6	3	0	0.62	0.66

H	K	L	FOBS	FCLC
[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.49	3.07
[illegible]	[illegible]	[illegible]	15.17	14.51
[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.40	2.09
[illegible]	[illegible]	[illegible]	13.95	13.41
0	[illegible]	5	3.62	3.40
[illegible]	[illegible]	6	4.92	4.80
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.66	0.80
[illegible]	[illegible]	[illegible]	3.21	3.18
[illegible]	0	9*	0.13	0.01
[illegible]	0	10	0.51	0.44
[illegible]	[illegible]	-10	0.87	0.85
[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.12	2.08
[illegible]	[illegible]	-8	1.15	1.29
[illegible]	1	-7	4.30	4.24
[illegible]	1	-6	5.22	5.18
[illegible]	1	-5	2.00	2.60
0	1	-4	4.67	4.18
0	1	-1	2.80	2.84
0	1	0	4.17	4.12
0	1	1	11.42	10.39
0	1	3	17.06	17.44
0	1	4	6.65	6.62
0	1	5	3.84	3.81
0	1	6	0.32	0.45
0	1	7	2.43	2.24
0	1	8	0.46	0.34
0	1	9	0.58	0.71
0	2	-11	0.46	0.47
0	2	-10	1.71	1.54
0	2	-9	2.01	1.88
0	2	-8	2.46	2.54
0	2	-7	5.12	5.05
0	2	-6	7.09	7.20
0	2	-5	0.49	0.27
0	2	-3	2.78	2.28
0	2	1	13.48	[illegible]
0	2	2	16.62	16.51
0	2	3	5.54	5.24
0	2	4	8.60	8.55
0	2	5	2.54	2.39
0	2	6*	0.13	0.03
0	2	7	0.29	0.14
0	2	9	1.17	1.07
0	3	-11	0.76	0.74
0	3	-10	1.60	1.45
0	3	-9	1.79	1.30
0	3	-8	2.05	2.06
0	3	-7	9.46	9.37
0	3	-6	6.85	6.94
0	3	-5	12.38	12.26
0	3	-4	10.25	10.01
0	3	-3	16.53	15.38
0	3	-2	[illegible]	5.57
0	3	-1	1.75	1.75
0	3	0	1.51	1.31
0	3	1	12.21	12.59
0	3	2	8.33	8.42
0	3	3	0.50	0.77
0	3	4	3.55	3.53
0	3	5	0.36	0.22
0	3	6	0.74	0.67
0	3	7	1.64	1.63
0	3	8*	0.13	0.21
0	4	-12*	0.16	0.06
0	4	-11*	0.13	0.11
0	4	-10	3.73	3.74
0	4	-9	1.11	1.14
0	4	-8	1.90	1.62
0	4	-7	4.11	4.25
0	4	-6	4.10	4.23
0	4	-5	1.95	1.70
0	4	-4	16.53	15.73
0	4	-3	7.87	7.65
0	4	-2	21.24	[illegible]
0	4	-1	0.52	0.79
0	4	0	8.11	7.86
0	4	1	4.75	4.45
0	4	2	2.95	3.05
0	4	3	2.29	2.33
0	4	4	3.94	3.86
0	4	5*	0.13	0.14
0	4	6	0.86	0.73
0	4	7	0.42	0.51
0	5	-12	0.43	0.50
0	5	-11*	0.13	0.11
0	5	-10	0.32	0.15
0	5	-9	2.12	2.11
0	5	-8	0.79	0.79
0	5	-7	7.43	7.43
0	5	-6	0.36	0.25
0	5	-5	13.25	12.34

H	K	L	FOBS	FCLC
0	5	-4	0.60	0.45
0	5	-3	2.90	2.96
0	5	-2	4.53	4.50
0	5	-1	3.20	3.13
0	5	0	2.86	3.12
0	5	1	3.31	3.27
0	5	2*	0.18	0.02
0	5	3*	0.15	0.37
0	5	4	0.32	0.13
0	5	5*	0.13	0.02
0	5	6*	0.17	0.21
0	6	-12	0.71	0.63
0	6	-11	0.95	1.03
0	6	-10	2.56	2.70
0	6	-9	1.12	1.23
0	6	-8	1.85	1.76
0	6	-7	0.55	0.61
0	6	-6	3.96	3.88
0	6	-5	1.32	1.79
0	6	-4	3.18	3.15
0	6	-3	6.48	6.51
0	6	-2	6.44	6.12
0	6	-1	4.44	4.37
0	6	0	2.25	2.34
0	6	1*	0.13	0.05
0	6	2	1.53	1.64
0	6	3	1.11	1.12
0	6	4	1.03	1.00
0	6	5*	0.16	0.01
0	7	-12	0.87	0.95
0	7	-11	0.42	0.39
0	7	-10	0.72	0.84
0	7	-9	3.50	3.56
0	7	-8	0.71	0.75
0	7	-7	1.27	1.19
0	7	-6	[illegible]	[illegible]
0	7	-5	4.39	[illegible]
0	7	-4	1.37	[illegible]
0	7	-3	1.06	1.19
0	7	-2	1.98	1.82
0	7	-1	2.37	2.50
0	7	0	0.34	0.39
0	7	1	0.23	0.08
0	7	2	0.25	0.21
0	7	3*	0.13	0.25
0	8	-11	0.36	0.40
0	8	-10	0.44	0.50
0	8	-9	0.58	0.66
0	8	-8	0.60	0.48
0	8	-7	0.30	0.27
0	8	-6	2.51	2.55
0	8	-5	0.60	0.55
0	8	-4	0.30	[illegible]
0	8	-3	1.16	1.15
0	8	-2	1.07	1.10
0	8	-1	2.06	1.97
0	8	0	1.05	1.13
0	8	1	0.44	0.33
0	8	2	0.68	0.75
0	9	-11*	0.21	0.25
0	9	-10*	0.13	0.09
0	9	-9	2.58	2.36
0	9	-8	0.72	0.81
0	9	-7	0.43	0.50
0	9	-6	0.51	0.59
0	9	-5	1.75	1.73
0	9	-4	0.34	0.89
0	9	-3*	0.12	0.17
0	9	-2	0.75	0.69
0	9	-1	0.34	[illegible]
0	9	0	0.40	0.38
0	10	-8	0.49	0.49
0	10	-7	0.30	0.19
0	10	[illegible]	[illegible]	[illegible]
0	10	-5	0.65	0.67
0	10	-4*	0.14	0.05
0	10	-3	0.35	0.33
1	-10	2	0.45	0.40
1	-10	3	1.39	1.40
1	-10	4	0.46	0.44
1	-10	5	0.47	0.41
1	-10	6	0.99	1.04
1	-10	7	0.34	0.45
1	-10	8*	0.16	0.04
1	-10	9	0.52	0.67
1	-9	-1	0.73	0.72
1	-9	0*	0.22	0.30
1	-9	1	0.51	0.72
1	-9	2*	0.16	0.09
1	-9	3	2.17	2.29
1	-9	4	2.51	[illegible]

H	K	L	FOBS	FCLC
1	-9	5	1.66	1.56
1	-9	6	1.52	1.63
1	-9	7	2.85	2.75
1	-9	8*	0.19	0.19
1	-9	9	0.62	0.71
1	-9	10	0.49	0.48
1	-8	-2	0.20	0.08
1	-8	-1	1.24	1.21
1	-8	0	1.79	1.93
1	-8	1	0.91	0.85
1	-8	2	1.36	1.27
1	-8	3	2.83	2.97
1	-8	4	3.23	3.02
1	-8	5	1.85	1.93
1	-8	6	0.55	0.72
1	-8	7	0.95	1.01
1	-8	8	0.49	0.38
1	-8	9	0.74	0.73
1	-8	10	2.05	2.01
1	-8	11	0.42	0.49
1	-7	-4	0.49	0.47
1	-7	-3	0.46	0.17
1	-7	-2	0.94	1.00
1	-7	-1	2.61	2.61
1	-7	0	0.33	0.51
1	-7	1	0.89	0.47
1	-7	2	0.76	0.91
1	-7	3	4.84	4.96
1	-7	4	0.44	0.41
1	-7	5	2.31	2.32
1	-7	6	1.01	1.09
1	-7	7	5.93	5.99
1	-7	8	0.71	0.63
1	-7	9	0.59	0.51
1	-7	10	1.93	1.86
1	-7	11	0.40	0.32
1	-6	-5*	0.21	0.16
1	-6	-4	2.11	2.19
1	-6	-3	0.53	0.54
1	-6	-2	1.01	0.94
1	-6	-1	2.95	2.78
1	-6	0	6.13	6.08
1	-6	1	5.64	5.48
1	-6	2	0.44	0.49
1	-6	3	1.70	1.77
1	-6	4	7.84	7.78
1	-6	5	1.55	1.55
1	-6	6	0.54	0.32
1	-6	7	3.57	3.74
1	-6	8*	0.15	0.16
1	-6	9	0.71	0.76
1	-6	10	2.07	1.93
1	-6	11*	0.25	[illegible]
1	-5	-6	0.47	0.46
1	-5	-5	0.36	0.23
1	-5	-4	1.37	1.12
1	-5	-3	2.04	2.09
1	-5	-2	4.92	5.09
1	-5	-1	4.54	4.37
1	-5	0	3.21	3.31
1	-5	1	2.95	3.06
1	-5	2	0.50	0.47
1	-5	3	11.97	11.82
1	-5	4	2.19	2.26
1	-5	5	1.91	1.90
1	-5	6	0.56	0.55
1	-5	7	5.28	5.21
1	-5	8	2.18	2.19
1	-5	9	0.33	0.28
1	-5	10	3.39	3.41
1	-5	11	1.12	1.20
1	-4	-7	0.47	0.52
1	-4	-6	1.74	1.56
1	-4	-5	0.65	0.62
1	-4	-4	3.82	3.90
1	-4	-3	0.90	0.75
1	-4	-2	3.53	3.38
1	-4	-1	4.68	4.44
1	-4	1	12.18	11.69
1	-4	2	14.54	14.46
1	-4	3	0.98	0.74
1	-4	4	5.77	5.47
1	-4	5	[illegible]	1.30
1	-4	6	1.72	1.81
1	-4	7	5.11	4.92
1	-4	8	2.86	2.80
1	-4	9	0.57	0.60
1	-4	10*	0.15	0.05
1	-4	11	0.47	0.34
1	-3	-8*	0.21	0.04
1	-3	-7	[illegible]	[illegible]

H	K	L	FOBS	FCLC
1	-3	-6	1.70	1.90
1	-3	-5	0.33	0.38
1	-3	-4	0.66	0.57
1	-3	-3	0.84	0.12
1	-3	-2	0.95	0.89
1	-3	-1	1.69	2.16
1	-3	0	6.15	7.75
1	-3	1	1.81	1.70
1	-3	2	2.94	2.70
1	-3	4	3.10	3.25
1	-3	5	9.39	9.14
1	-3	6	5.06	4.78
1	-3	7	1.03	1.04
1	-3	8	1.60	0.79
1	-3	9	1.30	1.51
1	-3	10	2.10	2.11
1	-3	11	1.57	1.60
1	-2	-9	0.56	0.55
1	-2	-8	1.15	1.17
1	-2	-7	0.35	0.26
1	-2	-6	4.89	4.89
1	-2	-5*	0.15	0.20
1	-2	-4	4.82	4.85
1	-2	-3	4.56	4.38
1	-2	-2	13.27	13.29
1	-2	-1	0.66	0.98
1	-2	1	2.97	2.51
1	-2	3	17.73	16.17
1	-2	4	1.67	1.46
1	-2	5	8.62	8.10
1	-2	6	1.42	1.43
1	-2	7	1.63	1.84
1	-2	8	2.09	1.93
1	-2	9	1.26	1.12
1	-2	10*	0.16	0.14
1	-1	-9	1.58	[illegible]
1	-1	-8	2.62	2.56
1	-1	-7	1.93	2.17
1	-1	-6	5.13	5.32
1	-1	-5	4.03	4.19
1	-1	-4	8.46	8.24
1	-1	-3	10.58	10.29
1	-1	-2	0.93	0.66
1	-1	-1	7.75	8.41
1	-1	0	5.26	5.70
1	-1	1	5.34	6.40
1	-1	2	9.20	9.40
1	-1	3	10.84	10.32
1	-1	4	5.84	6.61
1	-1	5	2.26	2.27
1	-1	6	8.06	8.10
1	-1	7	2.11	2.16
1	-1	8	3.34	3.26
1	-1	9*	0.25	0.08
1	-1	10	0.71	0.74
1	0	-10	1.36	1.55
1	0	-9	1.50	1.55
1	0	-8	0.65	0.39
1	0	-7	2.31	2.17
1	0	-6	5.42	5.66
1	0	-5	3.81	3.62
1	0	-4	9.54	9.31
1	0	-3	10.82	10.19
1	0	-1	5.08	5.70
1	0	0	3.51	3.47
1	0	1	2.14	2.12
1	0	2	14.63	14.70
1	0	3	20.30	18.97
1	0	4	2.75	2.52
1	0	5	8.12	7.95
1	0	6	2.10	1.86
1	0	7	1.50	1.65
1	0	8	0.62	0.54
1	0	9	0.55	0.38
1	1	-11	0.29	0.24
1	1	-10*	0.16	0.33
1	1	-9	1.53	1.54
1	1	-8	0.34	0.03
1	1	-7	4.37	4.43
1	1	-6	5.82	5.91
1	1	-5	14.60	15.22
1	1	-4	6.91	6.89
1	1	-3	10.11	11.27
1	1	-2	4.46	3.99
1	1	-1	0.80	2.19
1	1	0	6.12	5.90
1	1	1	8.79	8.71
1	1	2*	0.21	0.11
1	1	3*	0.14	0.15
1	1	4	2.26	2.29
1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

H	K	L	FOBS	FCLC
1	1	6	2.39	2.93
1	1	7	2.72	2.32
1	1	8	1.78	1.87
1	1	9	0.74	0.53
1	2	-11*	0.21	0.32
1	2	-10	2.33	2.61
1	2	-9	0.55	0.55
1	2	-8	3.16	3.14
1	2	-7	0.50	0.44
1	2	-6	2.81	2.95
1	2	-5	0.39	0.22
1	2	-4	0.98	0.75
1	2	-3	3.41	2.96
1	2	0	8.35	8.58
1	2	1	17.54	16.61
1	2	2	0.60	0.30
1	2	3	6.03	5.77
1	2	4	2.41	2.33
1	2	5	3.40	3.49
1	2	6	1.18	1.02
1	2	7	2.07	2.02
1	2	9	0.41	0.32
1	3	-11	0.65	0.67
1	3	-10	1.86	1.94
1	3	-9	2.29	2.33
1	3	-8	2.53	2.84
1	3	-7	1.35	1.47
1	3	-6	1.20	1.19
1	3	-5	9.84	9.36
1	3	-4	5.34	5.30
1	3	-3	9.40	9.65
1	3	-2	15.58	15.18
1	3	-1	6.41	5.95
1	3	0	2.11	1.31
1	3	1	[illegible]	[illegible]
1	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1	3	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1	3	4	4.32	4.32
1	3	5	0.32	0.21
1	3	6	0.27	0.14
1	3	7	1.10	1.08
1	4	-11	1.12	1.24
1	4	-10	0.85	1.00
1	4	-9	0.67	0.79
1	4	-8	1.05	1.13
1	4	-7	3.42	3.64
1	4	-6	4.68	4.72
1	4	-5	3.23	3.21
1	4	-4*	0.18	0.06
1	4	-3	3.04	2.73
1	4	-2	5.29	5.09
1	4	-1	11.07	10.74
1	4	0	2.39	2.68
1	4	1	12.20	12.03
1	4	2	2.41	2.21
1	4	3	1.13	0.79
1	4	4*	0.15	0.16
1	4	5	1.94	2.05
1	4	6*	0.16	0.04
1	5	-11*	0.16	0.10
1	5	-10	1.93	1.98
1	5	-9	3.86	3.91
1	5	-8	1.99	2.18
1	5	-7	3.30	3.27
1	5	-6	3.13	3.08
1	5	-5	0.46	0.37
1	5	-4	2.10	2.29
1	5	-3*	0.22	0.27
1	5	-2	6.92	6.86
1	5	-1	0.89	0.82
1	5	0*	0.15	0.12
1	5	1	1.25	1.32
1	5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1	5	3	2.41	2.49
1	5	4	1.45	1.52
1	5	5	0.60	0.73
1	6	-11	0.35	0.32
1	6	-10	0.83	0.71
1	6	-9	1.29	1.17
1	6	-8	0.79	0.81
1	6	-7	0.78	1.03
1	6	-6	3.94	4.12
1	6	-5	0.41	0.55
1	6	-4	0.74	0.56
1	6	-3	5.53	5.33
1	6	-2	1.23	1.22
1	6	-1	0.33	0.31
1	6	0	2.30	2.31
1	6	1	4.34	4.36
1	6	2	1.75	1.71
1	6	3	2.36	0.04

H	K	L	FOBS	FCLC
1	5	4*	-0.16	0.06
1	7	-11*	0.16	0.17
1	7	-10*	0.27	0.43
1	7	-9	2.46	[illegible]
1	7	-8	0.53	[illegible]
1	7	-7	1.98	[illegible]
1	7	-6	4.69	[illegible]
1	7	-5	0.38	0.24
1	7	-4	2.05	2.02
1	7	-3	0.47	0.38
1	7	-2	3.17	3.26
1	7	-1	0.38	0.51
1	7	0*	0.17	0.03
1	7	1*	0.25	0.15
1	7	2	1.23	1.31
1	8	-10	0.32	0.05
1	8	-9	1.92	2.01
1	8	-8*	0.16	0.29
1	8	-7	0.45	0.44
1	8	-6	1.23	1.29
1	8	-5	0.35	0.47
1	8	-4	0.46	0.63
1	8	-3	2.61	2.63
1	8	-2	1.61	1.63
1	8	-1	1.20	1.14
1	8	0	0.31	0.29
1	8	1	1.25	1.30
1	9	-9	0.50	0.46
1	9	-8	0.56	0.65
1	9	-7	0.36	0.26
1	9	-6	2.48	2.40
1	9	-5	0.60	0.75
1	9	-4	1.71	1.65
1	9	-3*	0.22	0.30
1	9	-2	[illegible]	[illegible]
1	9	-1*	0.21	0.21
1	9	[illegible]	0.38	[illegible]
1	10	-6*	0.16	0.36
1	10	-5	0.62	0.73
2	-11	5	0.60	0.59
2	-11	6	0.97	1.02
2	-10	1	0.80	0.77
2	-10	2	0.64	0.60
2	-10	3	0.31	0.40
2	-10	4	0.43	0.41
2	-10	5	0.31	0.46
2	-10	6	0.70	0.65
2	-10	7	0.57	0.55
2	-10	8*	0.24	0.18
2	-10	9	0.56	0.54
2	-9	-1	0.44	0.43
2	-9	0	0.34	0.11
2	-9	1	0.87	1.01
2	-9	2	1.10	0.96
2	-9	3	0.83	0.79
2	-9	4	0.75	0.67
2	-9	5	1.33	1.29
2	-9	6	1.93	1.76
2	-9	7	0.75	0.98
2	-9	8*	0.16	0.19
2	-9	9	1.21	1.26
2	-9	10	2.05	2.08
2	-8	-3	0.53	0.55
2	-8	-2	1.00	1.12
2	-8	-1	0.74	0.68
2	-8	0*	0.20	0.20
2	-8	1	2.13	2.10
2	-8	2	2.31	2.16
2	-8	3*	0.25	0.26
2	-8	4	1.10	0.89
2	-8	5	0.57	0.82
2	-8	6	0.89	0.86
2	-8	7	2.42	2.35
2	-8	8	0.47	0.41
2	-8	9*	0.22	0.01
2	-8	10*	0.16	0.09
2	-7	-4*	0.21	0.09
2	-7	-3	0.58	0.56
2	-7	-2	0.33	0.50
2	-7	-1*	0.20	0.04
2	-7	0	0.81	0.65
2	-7	1	0.75	0.80
2	-7	2	3.35	3.50
2	-7	3	1.80	1.75
2	-7	4	2.55	2.75
2	-7	5	2.94	2.96
2	-7	6	3.59	3.45
2	-7	7	1.06	1.00
2	-7	8	1.24	1.11
2	-7	9*	0.15	0.20
2	-7	10	3.05	3.01

H	K	L	FOBS	FCLC
2	-7	11*	0.25	0.37
2	-6	-5*	0.16	0.05
2	-6	-4	0.49	0.22
2	-6	-3	1.47	1.44
2	-6	-2	1.92	1.99
2	-6	-1	1.41	1.56
2	-6	0*	0.27	0.33
2	-6	1	4.39	4.55
2	-6	2	6.04	5.96
2	-6	3	3.75	3.23
2	-6	4	7.06	6.98
2	-6	5	2.48	2.34
2	-6	6	1.92	1.85
2	-6	7	3.61	3.53
2	-6	8*	0.16	0.19
2	-6	9	0.37	0.27
2	-6	10	1.00	1.08
2	-6	11	1.47	1.53
2	-5	-7*	0.16	0.02
2	-5	-6	0.81	0.91
2	-5	-5*	[illegible]	[illegible]
2	-5	-4	0.47	0.44
2	-5	-3	0.60	0.68
2	-5	-2	[illegible]	3.53
2	-5	-1	1.04	1.13
2	-5	0	3.02	3.08
2	-5	1	2.32	3.10
2	-5	2	5.72	5.04
2	-5	3	5.55	5.54
2	-5	4	5.10	5.15
2	-5	5	3.33	3.51
2	-5	6	7.94	7.99
2	-5	7	2.32	2.18
2	-5	8	5.34	5.32
2	-5	9	0.91	0.91
2	-5	10	1.47	1.50
2	-5	11*	0.17	0.40
2	-4	-7*	0.27	0.30
2	-4	-6	1.09	1.28
2	-4	-5	0.87	0.66
2	-4	-4	1.15	1.12
2	-4	-3	5.82	5.87
2	-4	-2	3.50	3.36
2	-4	-1	1.61	1.88
2	-4	0	5.46	5.23
2	-4	1	9.68	9.78
2	-4	2	4.26	4.23
2	-4	3	13.86	13.48
2	-4	4	11.04	10.73
2	-4	5	12.15	11.74
2	-4	6	3.14	3.01
2	-4	7	1.66	1.68
2	-4	8	1.35	1.27
2	-4	9	1.06	0.31
2	-4	10*	0.25	0.06
2	-4	11	2.46	2.48
2	-3	-8	0.28	0.00
2	-3	-7	0.31	0.01
2	-3	-6	2.47	2.51
2	-3	-5	[illegible]	[illegible]
2	-3	-4	[illegible]	1.44
2	-3	-3	[illegible]	3.39
2	-3	-2	2.36	2.16
2	-3	-1	7.73	7.84
2	-3	0	18.30	17.99
2	-3	1	1.95	1.71
2	-3	2	0.62	0.49
2	-3	3	5.63	5.32
2	-3	4	9.83	9.78
2	-3	5	3.05	2.89
2	-3	6	7.27	7.28
2	-3	7	1.55	1.83
2	-3	8	6.86	6.36
2	-3	9	0.65	0.73
2	-3	10	0.47	0.36
2	-2	-9	0.88	0.88
2	-2	-8	0.71	0.83
2	-2	-7	0.91	0.82
2	-2	-6*	0.16	0.06
2	-2	-5*	0.19	0.58
2	-2	-4	1.50	1.40
2	-2	-3	15.24	15.55
2	-2	-2	9.60	9.78
2	-2	-1	4.53	3.60
2	-2	2	15.44	15.26
2	-2	3	9.13	8.74
2	-2	4	1.46	1.33
2	-2	5	13.57	13.16
2	-2	6	0.26	0.21
2	-2	7	1.93	1.91
2	-2	8	2.94	2.79

H	K	L	FOBS	FCLC
2	-2	9	0.74	0.85
2	-2	10	1.15	1.05
2	-1	-10	0.85	0.78
2	-1	-9*	0.19	0.04
2	-1	-8	0.81	1.01
2	-1	-7	0.64	0.62
2	-1	-6	3.97	3.74
2	-1	-5	1.32	1.54
2	-1	-4	1.76	1.73
2	-1	-3	12.17	13.18
2	-1	-2	13.55	14.09
2	-1	0	15.77	16.82
2	-1	1	9.46	9.46
2	-1	2	2.35	1.63
2	-1	3	5.67	5.55
2	-1	4	15.46	15.63
2	-1	5	3.91	3.51
2	-1	6	0.73	0.78
2	-1	7	2.84	2.81
2	-1	8	3.53	3.33
2	-1	9	0.90	1.03
2	0	-10	0.46	0.63
2	0	-9	0.88	0.74
2	0	-8	0.90	1.00
2	0	-7	3.86	3.90
2	0	-6	0.87	0.67
2	0	-5	6.95	7.12
2	0	-4	4.25	4.21
2	0	-3	18.47	18.18
2	0	-2	6.44	6.78
2	0	-1	4.58	5.17
2	0	0	10.75	11.42
2	0	2	11.95	11.82
2	0	3	8.29	8.01
2	0	4	0.53	0.60
2	0	5	6.27	6.22
2	0	6	1.55	0.31
2	0	7	2.21	2.04
2	0	8	1.09	1.08
2	0	9	1.82	1.77
2	1	-11*	0.20	0.23
2	1	-10	2.05	1.88
2	1	-9	0.39	0.42
2	1	-8	3.77	3.80
2	1	-7	0.75	0.89
2	1	-6	3.95	3.85
2	1	-5	6.07	6.36
2	1	-4	4.18	3.59
2	1	-3	0.75	0.64
2	1	0	1.82	1.88
2	1	1	5.05	4.67
2	1	2	2.48	2.30
2	1	3	9.13	8.95
2	1	4	9.50	9.50
2	1	5	1.96	2.04
2	1	6	2.90	2.80
2	1	7*	0.20	0.05
2	1	8	1.39	1.26
2	2	-11	1.02	0.99
2	2	-10	0.50	0.44
2	2	-9	1.43	1.31
2	2	-8	2.22	1.93
2	2	-7	4.21	4.58
2	2	-6	4.77	4.90
2	2	-5	12.31	12.55
2	2	-4	1.17	1.13
2	2	-3	15.35	15.09
2	2	-2	3.25	3.14
2	2	-1	8.94	8.28
2	2	0	7.21	7.26
2	2	1	23.93	23.87
2	2	2	2.75	2.45
2	2	3	7.33	7.32
2	2	4	2.41	2.31
2	2	5	3.53	3.40
2	2	6	1.59	1.46
2	2	7*	0.16	0.19
2	3	-11	0.64	0.57
2	3	-10	1.45	1.29
2	3	-9	1.97	1.78
2	3	-8	4.07	3.99
2	3	-7	2.67	2.65
2	3	-6	7.35	7.37
2	3	-5	9.91	10.09
2	3	-4	8.32	8.20
2	3	-3	11.43	11.44
2	3	-2	14.01	13.92
2	3	-1	3.72	3.76
2	3	0	2.38	2.52
2	3	1	1.71	1.67
2	3	2	4.60	4.50

H	K	L	FOBS	FCLC
2	3	3	4.34	4.21
2	3	4	1.57	1.65
2	3	5	1.98	1.97
2	3	6	0.93	0.89
2	4	-11	0.61	0.41
2	4	-10	0.73	0.69
2	4	-9	3.78	3.84
2	4	-8	2.58	2.45
2	4	-7	1.73	1.05
2	4	-6	5.66	5.88
2	4	-5	5.95	6.35
2	4	-4	1.06	1.16
2	4	-3	10.98	10.58
2	4	-2	1.78	1.85
2	4	-1	12.46	12.34
2	4	0	1.32	1.47
2	4	1	4.76	4.72
2	4	2	1.92	1.83
2	4	3	2.70	2.75
2	4	4	1.39	1.45
2	4	5	1.92	1.84
2	5	-11*	0.16	0.00
2	5	-10	0.58	0.57
2	5	-9	0.63	0.52
2	5	-8	2.57	2.56
2	5	-7*	0.18	0.12
2	5	-6	6.52	6.60
2	5	-5	2.11	2.08
2	5	-4	10.84	10.85
2	5	-3	3.13	3.14
2	5	-2	1.56	1.59
2	5	-1	1.60	1.75
2	5	0	1.45	1.47
2	5	1	1.68	1.74
2	5	2	2.11	2.11
2	5	3	0.32	0.31
2	5	4*	0.21	0.14
2	6	-11	0.69	0.51
2	6	-10	0.82	0.86
2	6	-9	3.20	3.37
2	6	-8	0.47	0.60
2	6	-7	2.78	2.72
2	6	-6	1.38	1.44
2	6	-5	3.17	3.13
2	6	-4	0.54	0.38
2	6	-3	2.66	2.72
2	6	-2	2.93	3.05
2	6	-1	5.30	5.37
2	6	0	2.21	2.06
2	6	1	0.70	0.73
2	6	2*	0.19	0.19
2	6	3	1.13	1.18
2	7	-11	0.94	0.93
2	7	-10	0.69	0.45
2	7	-9	0.75	0.86
2	7	-8	3.07	3.03
2	7	-7	1.03	1.04
2	7	-6	1.17	1.13
2	7	-5	0.79	0.78
2	7	-4	4.68	4.71
2	7	-3	0.65	0.62
2	7	-2*	0.16	0.03
2	7	-1	0.98	1.09
2	7	0	1.13	1.24
2	7	1	0.52	0.58
2	8	-10	0.78	0.79
2	8	-9	0.66	0.71
2	8	-8	0.76	0.92
2	8	-7	1.15	1.04
2	8	-6*	0.16	0.11
2	8	-5	1.91	1.91
2	8	-4	0.39	0.38
2	8	-3	0.32	0.29
2	8	-2	0.70	0.76
2	8	-1	1.29	1.27
2	8	0	1.19	1.19
2	9	-9	0.39	0.36
2	9	-8	2.31	2.25
2	9	-7*	0.16	0.16
2	9	-6	0.80	0.78
2	9	-5	0.28	0.22
2	9	-4	1.34	1.35
2	9	-3	0.43	0.42
3	-11	4	0.94	1.03
3	-11	5	0.37	0.36
3	-11	6	0.59	0.55
3	-10	1	0.63	0.72
3	-10	2*	0.16	0.05
3	-10	3*	0.17	0.14
3	-10	4	1.62	1.53
3	-10	5*	0.17	0.21

H	K	L	FOBS	FCLC
3	-10	6	0.53	0.43
3	-10	7	1.13	1.12
3	-10	8	0.32	0.47
3	-10	9*	0.27	0.18
3	-9	-1	0.27	0.11
3	-9	0	1.00	0.95
3	-9	1	0.49	0.42
3	-9	2	0.80	0.88
3	-9	3*	0.20	0.31
3	-9	4	2.75	2.97
3	-9	5	0.45	0.40
3	-9	6	0.92	0.79
3	-9	7	1.97	2.00
3	-9	8	2.35	2.26
3	-9	9	0.50	0.40
3	-9	10	0.44	0.61
3	-8	-3	0.95	0.90
3	-8	-2	0.54	0.49
3	-8	-1	0.46	0.10
3	-8	0	1.63	1.59
3	-8	1	1.88	2.16
3	-8	2	1.41	1.34
3	-8	3	0.93	0.78
3	-8	4	3.30	3.41
3	-8	5	2.50	2.27
3	-8	6	2.34	2.37
3	-8	7	0.88	0.95
3	-8	8	0.39	0.47
3	-8	9*	0.19	0.05
3	-8	10	0.86	0.88
3	-7	-4*	0.16	0.16
3	-7	-3	0.46	0.49
3	-7	-2	0.68	0.08
3	-7	-1	0.87	0.93
3	-7	0	3.78	3.73
3	-7	1	0.96	1.14
3	-7	2	0.93	0.83
3	-7	3	0.74	0.85
3	-7	4	5.30	5.48
3	-7	5*	0.15	0.40
3	-7	6	1.01	1.10
3	-7	7	2.17	2.24
3	-7	8	4.68	4.75
3	-7	9	0.62	0.60
3	-7	10	0.75	0.67
3	-6	-6	0.35	0.28
3	-6	-5	0.26	0.34
3	-6	-4	0.42	0.44
3	-6	-3	2.95	3.05
3	-6	-2	1.52	1.64
3	-6	-1	1.96	2.06
3	-6	0	3.24	3.03
3	-6	1	5.64	5.81
3	-6	2	6.74	6.54
3	-6	3	0.33	0.38
3	-6	4	2.40	2.58
3	-6	5	6.45	6.39
3	-6	6	2.67	2.74
3	-6	7	0.84	0.72
3	-6	8	1.89	1.93
3	-6	9*	0.18	0.20
3	-6	10*	0.16	0.17
3	-5	-7*	0.16	0.07
3	-5	-6	1.10	1.03
3	-5	-5	0.92	0.87
3	-5	-4	0.41	0.14
3	-5	-3	1.19	1.30
3	-5	-2	2.86	2.09
3	-5	-1	6.25	6.45
3	-5	0	7.80	7.75
3	-5	1	3.03	3.01
3	-5	2	5.66	5.87
3	-5	3*	0.25	0.10
3	-5	4	8.28	8.54
3	-5	5	2.85	2.78
3	-5	6	1.45	1.41
3	-5	7*	0.15	0.18
3	-5	8	4.34	4.45
3	-5	9	0.60	0.58
3	-5	10	0.88	0.79
3	-4	-8*	0.20	0.04
3	-4	-7	0.78	0.72
3	-4	-6	1.03	1.03
3	-4	-5	2.37	2.21
3	-4	-4	1.30	1.27
3	-4	-3	5.66	5.95
3	-4	-2	1.94	1.77
3	-4	-1	6.87	7.28
3	-4	0	5.85	5.98
3	-4	1	15.09	15.16
3	-4	2	15.60	15.86

H	K	L	FOBS	FCLC
3	-4	3	9.64	9.52
3	-4	4	1.79	1.82
3	-4	5	4.16	4.14
3	-4	6	1.13	1.08
3	-4	7*	0.14	0.15
3	-4	8	3.31	3.24
3	-4	9	1.15	1.22
3	-4	10	0.89	0.91
3	-3	-8	1.19	1.02
3	-3	-7	0.52	0.43
3	-3	-6	1.63	1.60
3	-3	-5	2.34	2.39
3	-3	-4	0.26	0.23
3	-3	-3	0.44	0.15
3	-3	-2	10.76	10.91
3	-3	-1	13.20	14.04
3	-3	0	2.16	1.79
3	-3	1	10.80	10.98
3	-3	2	5.61	5.19
3	-3	3	1.17	0.92
3	-3	4	11.46	11.82
3	-3	5	2.22	1.98
3	-3	6	5.87	5.91
3	-3	7	1.22	0.94
3	-3	8	1.04	1.05
3	-3	9*	0.17	0.22
3	-3	10	0.31	0.33
3	-2	-9	0.76	0.74
3	-2	-8	0.70	0.63
3	-2	-7	1.60	1.61
3	-2	-6	0.31	0.46
3	-2	-5	7.83	7.95
3	-2	-4	1.74	1.84
3	-2	-3	4.37	4.37
3	-2	-2	4.94	4.90
3	-2	-1	13.88	14.28
3	-2	0	1.12	1.03
3	-2	1	19.32	19.99
3	-2	2	10.78	10.76
3	-2	3	19.05	18.94
3	-2	4	2.45	2.48
3	-2	5	1.71	1.64
3	-2	6	3.51	3.37
3	-2	7	1.18	1.20
3	-2	8	1.35	1.42
3	-2	9	1.63	1.55
3	-1	-10	0.71	0.64
3	-1	-9	0.28	0.33
3	-1	-8	2.95	2.73
3	-1	-7	0.28	0.27
3	-1	-6	1.47	1.66
3	-1	-5	6.70	7.05
3	-1	-4	3.16	3.21
3	-1	-3	10.99	11.61
3	-1	-2	14.77	15.00
3	-1	-1	3.38	3.34
3	-1	0	6.85	6.91
3	-1	1	3.63	3.58
3	-1	2	1.97	1.94
3	-1	3	3.34	3.27
3	-1	4	6.75	6.87
3	-1	5	1.74	1.76
3	-1	6	3.83	3.78
3	-1	7	3.09	3.21
3	-1	8	0.43	0.48
3	-1	9	1.60	1.75
3	0	-10	0.32	0.38
3	0	-9	1.45	1.65
3	0	-8	2.40	2.40
3	0	-7*	0.21	0.07
3	0	-6	3.39	3.29
3	0	-5	9.94	10.50
3	0	-4	3.30	3.43
3	0	-3	2.92	2.86
3	0	-2	10.95	11.37
3	0	-1	20.26	22.25
3	0	0	4.44	4.64
3	0	1	3.44	3.34
3	0	2	1.54	1.49
3	0	3	8.97	8.82
3	0	4	6.63	6.45
3	0	5*	0.25	0.31
3	0	6	4.43	4.43
3	0	7	0.49	0.39
3	0	8	0.30	0.35
3	1	-11	0.83	0.83
3	1	-10	0.35	0.28
3	1	-9	0.33	0.18
3	1	-8	2.99	2.79
3	1	-7*	0.15	0.28
3	1	-6	2.81	3.31

H	K	L	FOBS	FCLC
3	1	-5	7.90	8.
3	1	-4	12.47	12.
3	1	-3	13.32	13.
3	1	-2	1.65	2.
3	1	-1	4.02	3.
3	1	0	1.77	1.
3	1	1	1.80	1.
3	1	2	3.70	3.
3	1	3	1.53	1.
3	1	4	0.53	0.
3	1	5*	0.22	0.
3	1	6	0.27	0.
3	1	7	1.67	1.
3	2	-11	0.53	0.
3	2	-10*	0.16	0.
3	2	-9	2.81	3.
3	2	-8	1.76	1.
3	2	-7	4.38	4.
3	2	-6	2.24	2.
3	2	-5	3.73	4.
3	2	-4	1.98	2.
3	2	-3	4.63	4.
3	2	-2	5.49	5.
3	2	-1	17.49	17.
3	2	0	4.00	3.
3	2	1	5.01	5.
3	2	2	5.96	5.
3	2	3	0.97	0.
3	2	4	2.25	2.
3	2	5	0.77	0.
3	2	6	2.15	2.
3	2	7	0.84	0.
3	3	-11	0.29	0.
3	3	-10	1.59	[illegible]
3	3	-9	1.21	[illegible]
3	3	-8	1.95	1.
3	3	-7	2.79	3.
3	3	-6	1.64	1.
3	3	-5	1.39	1.
3	3	-4	10.11	10.
3	3	-3	0.65	0.
3	3	-2	6.58	6
3	3	-1	3.97	4.
3	3	0	3.73	3.
3	3	1	0.78	0.
3	3	2	1.51	1.
3	3	3	0.65	0.
3	3	4	0.46	0.
3	3	5	1.69	1.
3	3	6*	0.24	0.
3	4	-11	0.91	0.
3	4	-10	1.62	1.
3	4	-9	1.56	1.
3	4	-8	0.86	0.
3	4	-7	3.08	3.
3	4	-6	2.33	2.
3	4	-5	2.45	2.
3	4	-4	2.21	2.
3	4	-3	0.28	0.
3	4	-2	2.18	1.
3	4	-1	5.15	5
3	4	0	4.07	3.
3	4	1	1.03	1.
3	4	2	5.64	5.
3	4	3	0.70	0.
3	4	4*	0.16	0.
3	4	5*	0.16	0.
3	5	-11*	0.26	0.
3	5	-10	0.66	0.
3	5	-9	2.12	2.
3	5	-8	3.07	2.
3	5	-7	3.00	3.
3	5	-6	2.64	2.
3	5	-5	1.00	0.
3	5	-4	1.09	[illegible]
3	5	-3	1.30	[illegible]
3	5	-2	1.20	[illegible]
3	5	-1	4.12	4.
3	5	0	0.92	0.
3	5	1	0.51	0.
3	5	2*	0.23	0.
3	5	3*	0.16	0.
3	6	-11	1.81	1.
3	6	-10	1.10	1.
3	6	-9	0.92	0.
3	6	-8*	0.16	0.
3	6	-7*	0.15	0.
3	6	-6	1.42	1.
3	6	-5	2.66	2.
3	6	-4	1.08	1.
3	6	-3	1.27	1.

H	K	L	FOBS	FCLC
5	6	-9	1.46	1.32
5	6	-8	0.50	0.35
5	6	-7	0.61	0.62
5	6	-6	0.73	0.92
5	6	-5	1.23	1.13
5	6	-4	1.06	1.01
5	6	-3	[illegible]	0.29
5	6	-2	0.95	0.95
5	6	-1	[illegible]	1.02
5	7	-7	[illegible]	1.14
5	7	-6	[illegible]	1.07
5	7	-5	[illegible]	1.59
6	-10	1*	0.16	0.04
6	-10	2*	0.16	0.16
6	-10	3	1.11	1.09
6	-10	4	[illegible]	0.33
6	-10	5*	[illegible]	0.09
6	-10	[illegible]	[illegible]	0.22
6	-9	-1	[illegible]	0.44
6	-9	0	[illegible]	0.36
6	-9	1	[illegible]	0.68
6	-9	2	[illegible]	0.43
6	-9	3	[illegible]	1.70
6	-9	4	[illegible]	0.26
6	-9	5*	0.16	0.33
6	-9	6	[illegible]	1.07
6	-9	7	[illegible]	1.13
6	[illegible]	-5	[illegible]	[illegible]
6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.50
6	-8	[illegible]	[illegible]	1.15
6	-8	0	1.47	1.53
6	-8	1	[illegible]	0.56
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.40
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.13
[illegible]	[illegible]	4	[illegible]	0.75
[illegible]	[illegible]	5	1.34	0.67
6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.12
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.35	0.61
[illegible]	[illegible]	0	0.59	0.55
[illegible]	[illegible]	-4	[illegible]	0.52
[illegible]	[illegible]	-7*	[illegible]	0.28
[illegible]	[illegible]	[illegible]	1.44	[illegible]
6	-7	[illegible]	[illegible]	0.39
6	-7	[illegible]	[illegible]	0.22
6	-7	[illegible]	0.34	[illegible]
6	-7	[illegible]	[illegible]	[illegible]
6	-7	2	[illegible]	2.79
6	-7	[illegible]	[illegible]	1.41
6	-7	[illegible]	[illegible]	0.36
6	-7	[illegible]	[illegible]	2.48
6	-7	[illegible]	[illegible]	[illegible]
6	-7	[illegible]	[illegible]	0.26
6	-6	[illegible]	[illegible]	0.47
6	-6	-4	[illegible]	1.14
6	-6	-3	[illegible]	[illegible]
6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.44
6	-6	[illegible]	[illegible]	1.23
6	-6	[illegible]	2.45	2.65
6	[illegible]	[illegible]	0.31	0.75
6	-6	2	1.58	1.62
6	-5	[illegible]	3.59	3.66
6	-6	4	[illegible]	1.67
6	[illegible]	[illegible]	1.38	[illegible]
6	-6	[illegible]	1.83	[illegible]
6	-6	[illegible]	[illegible]	0.22
6	-6	[illegible]	[illegible]	[illegible]
6	-5	-6	0.64	0.64
6	-5	-5*	[illegible]	3.06
6	-5	-4	[illegible]	[illegible]
6	-5	-3	0.43	0.40
6	-5	-2	1.06	1.00
6	-5	[illegible]	1.35	1.80
6	-5	[illegible]	[illegible]	0.67
6	-5	[illegible]	1.50	[illegible]
6	-5	[illegible]	0.23	0.24
6	-5	[illegible]	0.83	0.96
6	-5	4	2.16	2.27
6	-5	5	0.66	0.56
6	-5	6	3.47	3.52
6	-5	7	1.81	1.98
6	-5	8*	0.25	0.26
6	-4	-7	0.46	0.61
6	-4	-6	0.27	[illegible]
6	-4	-5*	0.16	0.24
6	-4	-4	[illegible]	2.41
6	-4	-3	1.16	1.32
6	-4	-2	3.16	3.20
6	-4	-1	2.53	2.47
6	-4	0	1.19	1.20
6	-4	1	1.75	1.57
6	-4	2	2.50	2.39

H	K	L	FOBS	FCLC
6	-4	3	3.52	3.57
6	-4	4	1.57	1.70
6	-4	5*	0.15	0.07
6	-4	6	3.37	3.30
6	-4	7	1.75	1.73
6	-3	-8*	0.18	0.17
6	-3	-7	0.98	0.93
6	-3	-6	0.74	0.34
6	-3	-5	1.00	0.77
6	-3	-4	1.61	1.45
6	-3	-3*	0.16	0.02
6	-3	-2	2.62	2.61
6	-3	-1	1.10	1.04
6	-3	0	2.02	2.06
6	-3	1	1.13	1.06
6	-3	2	3.94	3.99
6	-3	3	0.80	0.73
6	-3	4	0.41	0.43
6	-3	5	1.28	1.16
6	-3	6	2.47	2.49
6	-3	7	1.06	1.17
6	-2	-8*	[illegible]	0.25
6	-2	-7	[illegible]	1.38
6	-2	-6	0.89	0.99
6	-2	-5	3.64	0.66
6	-2	-4	1.51	1.59
6	-2	-3	0.45	0.34
6	-2	-2	3.36	3.56
6	-2	-1	6.29	6.69
6	-2	0	0.65	0.12
6	-2	1	3.75	3.88
6	-2	2	3.93	4.04
6	-2	3	3.26	3.04
6	-2	4	1.82	1.70
6	-2	5	[illegible]	0.37
6	-2	6	1.46	1.43
6	-2	7	2.78	2.86
6	-1	-9	0.64	0.57
6	-1	-8	0.27	0.15
6	-1	-7*	0.74	0.26
6	-1	-6	0.65	0.72
6	-1	-5	0.44	0.25
6	-1	-4	[illegible]	2.62
6	-1	-3	0.50	2.59
6	-1	-2	2.54	2.57
6	-1	-1	2.46	2.72
6	-1	0	[illegible]	1.14
6	-1	1	4.25	4.35
6	-1	2	5.06	5.01
6	-1	3	1.60	1.69
6	-1	4	2.16	2.10
6	-1	5*	0.16	0.06
6	-1	6	1.90	1.95
6	0	-9	0.36	0.42
6	0	-8	0.76	0.87
6	0	-7	1.35	1.38
6	0	-6	2.07	2.33
6	0	-5	0.59	0.53
6	0	-4	1.56	1.73
6	0	-3	1.42	1.63
6	0	-2	0.54	0.54
6	0	-1	6.34	6.46
6	0	0	0.99	0.98
6	0	1	3.46	3.44
6	0	2	3.67	3.73
6	0	3	4.46	4.42
6	0	4	3.39	3.31
6	0	5	1.09	1.14
6	1	-10	2.64	0.65
6	1	-9	1.16	1.09
6	1	-8	0.93	0.66
6	1	-7	0.96	0.33
6	1	-6	2.56	2.54
6	1	-5	0.75	0.74
6	1	-4	1.44	1.24
6	1	-3	0.67	0.46
6	1	-2	0.72	0.14
6	1	-1	1.71	1.77
6	1	0	3.58	3.66
6	1	1	4.98	5.00
6	1	2	0.31	0.03
6	1	3	2.35	2.29
6	1	4	1.05	1.04
6	2	-10*	0.16	0.14
6	2	-9	1.46	1.46
6	2	-8	0.38	0.40
6	2	-7	0.46	0.32
6	2	-6	0.66	0.96
6	2	-5	2.59	2.69
6	2	-4	0.61	0.70
6	2	-3	5.34	5.49

H	K	L	FOBS	FCLC
6	2	-2	0.91	0.81
6	2	-1	2.54	2.44
6	2	0	0.32	0.20
6	2	1	2.49	2.46
6	2	2	0.61	0.65
6	2	3	3.58	3.61
6	3	-10	0.39	0.38
6	3	-9*	0.31	0.14
6	3	-8	1.48	1.25
6	3	-7*	0.15	2.01
6	3	-6	3.94	3.76
6	3	-5	0.57	0.32
6	3	-4	0.57	0.44
6	3	-3	2.71	2.79
6	3	-2	0.52	0.54
6	3	-1	2.24	2.07
6	3	0	3.37	3.37
6	3	1	1.42	1.42
6	3	2	0.70	0.86
6	4	-9	1.51	1.38
6	4	-8	0.64	0.72
6	4	-7	0.89	0.95
6	4	-6	1.45	1.36
6	4	-5	0.82	0.81
6	4	-4	2.05	1.84
6	4	-3	4.07	4.10
6	4	-2	0.68	0.70
6	4	-1	1.02	0.99
6	4	0	0.78	0.65
6	5	-8*	0.16	0.18
6	5	-7	0.75	0.68
6	5	-6	2.29	2.18
6	5	-5	0.61	0.37
6	5	-4	1.11	1.02
6	5	-3	1.35	1.31
6	5	-2	2.36	2.31
6	6	-6	0.60	0.59
6	6	-5	1.26	1.24
7	-9	0*	0.16	0.05
7	-9	1	0.52	0.35
7	-9	2	0.75	0.71
7	-9	3	0.46	0.14
7	-9	4	0.27	0.22
7	-9	5	0.83	0.97
7	-8	-2	0.73	0.65
7	-8	-1	0.44	0.42
7	-8	0	0.91	0.78
7	-8	1	0.46	0.41
7	-8	2	1.17	1.26
7	-8	3	0.84	0.95
7	-8	4	1.23	1.30
7	-8	5*	0.25	0.33
7	-8	6	1.34	1.29
7	-7	-4*	0.27	0.17
7	-7	-3	0.38	0.32
7	-7	-2*	0.24	0.21
7	-7	-1	0.30	0.25
7	-7	0*	0.17	0.18
7	-7	1	0.32	0.11
7	-7	2	2.32	[illegible]
7	-7	3	1.19	1.14
7	-7	4	0.88	0.68
7	-7	5	0.27	0.15
7	-7	6	2.51	2.55
7	-7	7*	0.16	0.28
7	-6	-5*	0.17	0.13
7	-6	-4	0.50	0.34
7	-6	-3	0.53	0.57
7	-6	-2	0.87	0.91
7	-6	-1	1.75	1.68
7	-6	0	2.68	2.69
7	-6	1	1.78	1.69
7	-6	2	0.77	0.70
7	-6	3	1.30	1.44
7	-6	4	2.92	2.73
7	-6	5*	0.16	0.09
7	-6	6	1.02	1.12
7	-6	7	1.41	1.39
7	-5	-6*	0.16	0.21
7	-5	-5*	0.20	0.21
7	-5	-4	0.93	0.32
7	-5	-3	1.20	1.22
7	-5	-2*	0.22	0.07
7	-5	-1	0.37	0.14
7	-5	0	0.72	0.74
7	-5	1	1.85	1.77
7	-5	2	4.07	4.15
7	-5	3	0.67	0.46
7	-5	4	3.37	3.30
7	-5	5*	0.26	0.19
7	-5	6	1.74	1.80

H	K	L	FOBS	FCLC
7	-5	7	0.77	0.80
7	-4	-7	0.71	0.65
7	-4	-6	0.28	0.06
7	-4	-5	0.37	0.17
7	-4	-4	1.28	1.21
7	-4	-3	1.50	1.41
7	-4	-2	0.95	0.79
7	-4	-1	3.35	3.51
7	-4	0	3.01	3.08
7	-4	1	4.34	4.55
7	-4	2	0.42	0.22
7	-4	3	1.54	1.50
7	-4	4	4.49	4.56
7	-4	5	0.99	0.84
7	-4	6	0.79	0.78
7	-3	-7	0.88	0.75
7	-3	-6	0.84	0.65
7	-3	-5	1.01	0.91
7	-3	-4	1.64	1.65
7	-3	-3	1.67	1.65
7	-3	-2	0.30	0.40
7	-3	-1	0.45	0.35
7	-3	0	3.00	3.00
7	-3	1	4.34	4.38
7	-3	2	2.55	2.59
7	-3	3	2.46	2.39
7	-3	4	3.71	3.71
7	-3	5	0.81	0.94
7	-3	6	1.30	1.37
7	-2	-8	0.35	0.25
7	-2	-7	0.97	0.92
7	-2	-6	0.36	0.27
7	-2	-5	0.65	0.66
7	-2	-4	1.51	1.62
7	-2	-3	4.40	4.55
7	-2	-2	3.15	3.28
7	-2	-1	1.69	1.61
7	-2	0	1.42	1.35
7	-2	1	4.99	5.11
7	-2	2	0.30	0.26
7	-2	3	1.76	1.87
7	-2	4	3.99	4.06
7	-2	5	2.62	2.78
7	-1	-8	0.52	0.47
7	-1	-7	0.94	0.93
7	-1	-6	2.66	2.38
7	-1	-5	2.17	2.11
7	-1	-4	0.63	0.66
7	-1	-3	1.86	1.81
7	-1	-2	0.56	0.55
7	-1	-1	2.99	2.81
7	-1	0	4.81	4.85
7	-1	1	2.48	2.47
7	-1	2	1.33	1.36
7	-1	3	2.16	2.15
7	-1	4	1.53	1.49
7	0	-9	1.23	1.06
7	0	-8	0.48	0.25
7	0	-7	0.89	0.83
7	0	-6	1.33	1.37
7	0	-5	0.79	[illegible]
7	0	-4	0.87	0.78
7	0	-3	6.43	6.60
7	0	-2	1.51	1.50
7	0	-1	1.83	1.96
7	0	0	1.61	1.65
7	0	1	3.76	3.74
7	[illegible]	2	1.60	1.68
7	[illegible]	3	0.69	0.63
7	[illegible]	4	1.42	1.39
7	1	-9	0.97	1.00
7	1	-8*	0.22	0.16
7	1	-7	0.38	0.36
7	1	-6	3.38	3.14
7	1	-5	1.10	1.26
7	1	-4	0.31	0.36
7	1	-3	2.41	2.26
7	1	-2	1.95	1.97
7	1	-1	4.53	4.59
7	1	0	2.83	2.96
7	1	1	0.99	0.97
7	1	2	1.35	1.31
7	1	3*	0.16	0.06
7	2	-9	1.16	1.07
7	2	-8*	0.16	0.00
7	2	-7	1.29	1.37
7	2	-6	[illegible]	1.85

H	K	L	FOBS	FCLC
7	2	-5	1.77	1.87
7	2	-4	2.61	2.39
7	2	-3	3.48	3.33
7	2	-2	0.80	0.80
7	2	-1	1.64	1.65
7	2	0	1.87	1.87
7	2	1	2.96	2.96
7	3	-8	1.44	1.35
7	3	-7	0.78	0.79
7	3	-6	1.52	1.37
7	3	-5	0.87	0.89
7	3	-4*	0.16	0.07
7	3	-3	0.85	0.82
7	3	-2	2.80	2.66
7	3	-1	2.32	2.32
7	3	0	0.97	1.03
7	4	-7	1.24	1.33
7	4	-6	0.40	0.19
7	4	-5	2.68	2.70
7	4	-4	0.62	0.52
7	4	-3	0.42	0.37
7	4	-2*	0.16	0.06
8	-8	-1*	0.17	0.19
8	-8	0	1.02	1.08
8	-8	1	1.01	1.00
8	-8	2	0.88	0.89
8	-8	3	0.36	0.33
8	-8	4	1.38	1.23
8	-7	-3	0.48	0.53
8	-7	-2*	0.20	0.20
8	-7	-1*	0.22	0.35
8	-7	0	0.96	0.90
8	-7	1	0.85	0.70
8	-7	2*	0.27	0.37
8	-7	3*	0.16	0.12
8	-7	4	2.16	2.14
8	-7	5	0.37	0.26
8	-6	-4	0.34	0.37
8	-6	-3	1.01	0.88
8	-6	-2	1.37	1.27
8	-6	-1*	0.27	0.24
8	-6	0	0.83	[illegible]
8	-6	1	1.78	1.80
8	-6	2	1.17	1.18
8	-6	3	1.08	1.17
8	-6	4	1.87	1.88
8	-6	5	0.50	0.32
8	-5	-5	0.79	0.79
8	-5	-4*	0.17	0.26
8	-5	-3*	0.24	0.35
8	-5	-2	0.47	0.54
8	-5	-1	0.75	0.75
8	-5	0	1.56	1.38
8	-5	1	0.74	0.77
8	-5	2	1.00	0.80
8	-5	3	0.53	0.34
8	-5	4	1.23	1.30
8	-5	5	0.88	0.88
8	-4	-6	0.45	0.52
8	-4	-5	0.32	0.29
8	-4	-4*	0.17	0.15
8	-4	-3	1.79	1.78
8	-4	-2	1.58	1.74
8	-4	-1	2.23	2.14
8	-4	0	0.74	0.63
8	-4	1	0.69	0.74
8	-4	2	1.34	1.27
8	-4	3	1.31	1.30
8	-4	4	1.82	1.80
8	-4	5	0.51	0.56
8	-3	-6	0.96	0.92
8	-3	-5	1.04	1.11
8	-3	-4	0.75	0.59
8	-3	-3	0.40	0.32
8	-3	-2	0.27	0.18
8	-3	-1	1.59	1.44
8	-3	0	1.30	1.25
8	-3	1	0.65	0.55
8	-3	2	[illegible]	1.44
8	-3	3	1.24	1.17
8	-3	4	0.40	0.19
8	-2	-7*	0.17	0.15
8	-2	-6	0.93	0.99
8	-2	-5	0.70	0.71
8	-2	-4	0.72	[illegible]
8	-2	-3	1.54	1.47

H	K	L	FOBS	FCLC
8	-2	-2	0.49	0.
8	-2	-1	2.97	3.0
8	-2	0	2.33	2.
8	-2	1	0.57	0.
8	-2	2	2.34	2.
8	-2	3	1.40	1.
8	-1	-7	0.43	0.
8	-1	-6	0.61	0.5
8	-1	-5	0.62	0.5
8	-1	-4	0.78	0.7
8	-1	-3	1.07	1.
8	-1	-2*	0.26	0.0
8	-1	-1	1.84	1.
8	-1	0	0.47	0.4
8	-1	1	1.16	1.
8	-1	2	0.69	0.6
8	-1	3	2.36	2.2
8	0	-7	0.36	0.4
8	0	-6	1.06	1.
8	0	-5	1.46	1.5
8	0	-4	0.65	0.5
8	0	-3	0.68	0.8
8	0	-2	0.41	0.4
8	0	-1	0.81	0.7
8	0	0	2.77	2.7
8	0	1	0.33	0.2
8	0	2	2.38	2.4
8	1	-7*	0.17	0.3
8	1	-6	0.67	0.7
8	1	-5	1.11	1.0
8	1	-4*	0.21	0.3
8	1	-3	0.64	0.5
8	1	-2*	0.16	0.0
8	1	-1	0.49	0.5
8	1	0	0.87	0.8
8	2	-7	0.53	0.4
8	2	-6*	0.16	0.2
8	2	-5	1.13	1.1
8	2	-4	0.81	0.8
8	2	-3	1.09	1.1
8	2	-2	2.40	2.2
8	2	-1	0.43	0.4
9	-7	0*	0.24	0.1
9	-7	1*	0.17	0.2
9	-6	-2	0.47	0.5
9	-6	-1	0.74	0.7
9	-6	0	0.60	0.5
9	-6	1	1.92	1.8
9	-6	2	0.99	0.8
9	-5	-3	0.39	0.3
9	-5	-2	0.78	0.8
9	-5	-1*	0.18	0.1
9	-5	0*	0.21	0.0
9	-5	1*	0.18	0.4
9	-5	2	0.44	0.3
9	-4	-4*	0.24	0.0
9	-4	-3	0.77	0.7
9	-4	-2	0.72	0.7
9	-4	-1*	0.19	0.2
9	-4	0	1.57	1.5
9	-4	1	2.22	2.2
9	-4	2	2.30	2.2
9	-3	-5	0.47	0.2
9	-3	-4	0.48	0.4
9	-3	-3	0.99	1.0
9	-3	-2	1.11	1.0
9	-3	-1*	0.27	0.3
9	-3	0	0.31	0.3
9	-3	1	1.16	1.1
9	-3	2	1.63	1.6
9	-2	-5*	0.27	0.1
9	-2	-4*	0.18	0.0
9	-2	-3	1.12	1.1
9	-2	-2	2.07	2.0
9	-2	-1	1.89	1.9
9	-2	0	0.87	0.8
9	-2	1	0.97	0.9
9	-1	-5	1.35	1.2
9	-1	-4	1.70	1.6
9	-1	-3	0.43	0.5
9	-1	-2	0.67	0.5
9	-1	-1	0.47	0.3
9	-1	0	1.08	1.0
9	0	-4*	0.18	0.1
9	0	-3*	0.16	0.0
9	0	-2	3.37	3.3

H	K	L	FOBS	FCLC
0	0	12	30.76	30.69
0	0	16	1.07	0.68
1	0	-14	3.81	3.89
1	0	-8	38.52	39.62
1	0	10	4.80	4.93
1	0	16	7.34	7.22
2	-1	0	23.50	23.71
[illegible]	-1	6	34.43	35.49
[illegible]	1	9	32.97	33.00
[illegible]	1	12	14.63	14.61
[illegible]	-1	15	7.45	7.16
[illegible]	1	18	5.32	5.25
[illegible]	0	-16	7.84	7.55
[illegible]	0	-10	9.93	10.15
[illegible]	0	-4	47.65	48.44
[illegible]	0	8	24.51	24.56
[illegible]	0	14	7.09	7.35
[illegible]	1	[illegible]	1.43	1.35
3	-1	-14	5.50	5.68
[illegible]	-1	-11	6.34	6.38
[illegible]	-1	-8	25.19	25.66
[illegible]	1	[illegible]	20.17	20.78
[illegible]	-1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	-1	[illegible]	[illegible]	30.47
[illegible]	[illegible]	4	44.35	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	-1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	24.87
[illegible]	0	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	0	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	24.84
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	8.79
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	59.69
4	-2	6	24.61	24.85
4	-2	9	24.05	24.41
4	-2	12	11.63	11.62
4	-2	15	6.06	5.76
4	-1	-16	6.06	6.15
4	-1	-13	1.59	1.47
4	-1	-10	3.74	3.77
4	-1	-7	5.48	5.66
4	-1	-4	51.23	50.78
4	-1	-1	16.03	15.23
4	-1	2	28.94	27.79
4	-1	5	12.72	12.70
4	-1	8	29.66	30.42
4	-1	11	4.33	4.35
4	-1	14	2.55	2.49
4	-1	17	1.22	1.16
4	0	-14	1.24	1.08
4	0	-8	32.42	32.92
4	0	-2	41.53	39.88
4	0	4	57.12	58.43
4	0	10	5.17	5.34
4	0	16	5.87	6.07
5	-2	-14	7.27	7.43
5	-2	-11	4.33	4.49
5	-2	-8	13.62	13.90
5	-2	-5	15.11	15.16
5	-2	-2	11.86	11.40
5	-2	1	20.10	19.52

H	K	L	FOBS	FCLC
5	-2	4	21.78	22.09
5	-2	7	8.49	8.79
5	-2	10	10.03	10.16
5	-2	13	2.71	2.90
5	-2	16	6.78	6.63
5	-1	-15	5.27	4.96
5	-1	-12	9.69	9.72
5	-1	-9	18.74	18.39
5	-1	-6	16.39	16.35
5	-1	-3	45.33	44.62
5	-1	0	11.04	11.13
5	-1	3	44.93	44.19
5	-1	6	16.39	16.91
5	-1	9	18.20	17.94
5	-1	12	9.94	9.88
5	-1	15	5.11	4.78
5	0	-16	6.66	6.39
5	0	-10	9.53	9.58
5	0	-4	20.73	20.83
5	0	2	11.57	11.20
5	0	8	10.85	10.91
5	0	14	7.48	7.77
[illegible]	-3	0	75.33	75.86
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	-3	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	-10	[illegible]	5.03
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	10.61
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
6	-2	-1	19.17	18.66
6	-2	2	9.84	9.73
6	-2	5	15.77	15.66
6	-2	8	19.09	19.01
6	-2	11	7.00	7.13
6	-2	14	3.50	3.58
6	-1	-14	5.35	5.42
6	-1	-11	7.02	7.17
6	-1	-8	14.05	13.79
6	-1	-5	17.53	17.30
6	-1	-2	5.88	5.80
6	-1	1	23.02	22.34
6	-1	4	16.84	16.54
6	-1	7	12.68	12.85
6	-1	10	7.75	7.95
6	-1	13	3.73	3.93
6	0	-12	15.98	15.89
6	0	-6	25.12	25.04
6	0	0	57.59	58.84
6	0	6	23.20	23.35
6	0	12	15.32	15.29
7	-3	-14	0.80	0.48
7	-3	-11	2.90	2.63
7	-3	-8	23.68	23.65
7	-3	-5	6.74	6.49
7	-3	-2	24.34	24.28
7	-3	1	6.97	6.81
7	-3	4	36.14	36.22
7	-3	7	2.09	2.03
7	-3	10	4.03	4.24
7	-3	13	0.83	0.47

H	K	L	FOBS	FCLC
7	-2	-12	7.55	7.40
7	-2	-9	12.00	11.74
7	-2	-6	10.73	10.60
7	-2	-3	22.53	22.63
7	-2	0	8.25	8.38
7	-2	3	22.12	22.33
7	-2	6	10.92	10.70
7	-2	9	11.20	11.10
7	-2	12	7.61	7.56
7	-1	-13	1.50	1.29
7	-1	-10	1.67	1.60
7	-1	-7	4.75	4.76
7	-1	-4	25.72	25.47
7	-1	-1	10.30	10.41
7	-1	2	13.97	13.82
7	-1	5	9.74	9.91
7	-1	8	19.10	19.02
7	-1	11	4.93	4.81
7	-1	14	1.63	1.39
7	0	-8	21.98	21.92
7	0	-2	22.73	22.60
7	0	4	33.90	33.84
7	0	10	5.29	5.52
8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
8	[illegible]	-10	7.12	7.14
8	[illegible]	-7	5.66	5.60
8	[illegible]	-4	11.92	12.16
8	-3	-1	9.29	9.11
8	-3	2	9.89	9.76
8	-3	5	7.16	7.10
8	-3	8	6.53	6.59
8	-3	11	2.70	2.72
8	-2	-11	5.01	5.16
8	-2	-8	8.02	7.85
8	-2	-5	12.07	12.15
8	-2	-2	8.97	8.64
8	-2	1	15.13	15.06
8	-2	4	10.31	10.23
8	-2	7	9.54	9.68
8	-2	10	6.94	7.13
8	-1	-12	5.74	5.79
8	-1	-9	8.38	8.02
8	-1	-6	6.63	6.51
8	-1	-3	14.36	14.46
8	-1	0	9.45	9.29
8	-1	3	13.54	[illegible]
8	-1	6	6.33	[illegible]
8	-1	9	7.05	[illegible]
8	-1	12	6.05	6.08
8	0	-10	5.70	5.67
8	0	-4	10.84	10.82
8	0	2	8.78	8.71
8	0	8	4.60	4.77
9	-4	-11	6.03	6.01
9	-4	-8	10.97	10.82
9	-4	-5	12.38	12.26
9	-4	-2	4.40	4.44
9	-4	1	14.46	14.25

H	K	L	FOBS	FCLC
9	-4	4	9.62	9.46
9	-4	7	8.94	8.74
9	-4	10	5.43	5.55
9	-3	-9*	0.47	0.48
9	-3	-6	11.80	[illegible]
9	-3	-3	0.59	0.58
9	-3	0	29.70	30.32
9	-3	3	0.89	0.73
9	-3	6	10.74	10.83
9	-3	9	0.63	0.54
9	-2	-10	3.11	3.10
9	-2	-7	5.74	5.61
9	-2	-4	12.69	12.64
9	-2	-1	9.99	10.01
9	-2	2	4.44	4.52
9	-2	5	9.70	9.61
9	-2	8	12.36	12.26
9	-1	-8	7.83	7.68
9	-1	-5	11.46	11.38
9	-1	-2	6.37	[illegible]
9	-1	1	13.97	[illegible]
9	-1	4	6.79	[illegible]
9	-1	7	9.17	[illegible]
9	0	-6	8.52	[illegible]
9	0	0	21.37	[illegible]
9	0	6	5.23	[illegible]
10	-5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
10	-5	[illegible]	[illegible]	[illegible]
10	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
10	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
10	-4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
10	-4	[illegible]	[illegible]	[illegible]
10	-4	-1	3.97	[illegible]
10	-4	2	11.78	[illegible]
10	-4	5	4.51	[illegible]
10	-4	8	14.55	[illegible]
10	-3	-8	15.63	[illegible]
10	-3	-5	2.27	[illegible]
10	-3	-2	14.51	[illegible]
10	-3	1	1.81	[illegible]
10	-3	4	22.97	[illegible]
10	-3	7	0.75	[illegible]
10	-2	-6	4.35	[illegible]
10	-2	-3	6.66	[illegible]
10	-2	0	7.55	[illegible]
10	-2	3	5.74	[illegible]
10	-2	6	4.04	[illegible]
10	-1	-4	13.15	[illegible]
10	-1	-1	4.78	[illegible]
10	-1	2	5.61	[illegible]
10	-1	5	[illegible]	[illegible]
10	0	[illegible]	[illegible]	[illegible]
11	-5	-5	[illegible]	[illegible]
11	-5	-2	5.76	6.00
11	-5	1	8.75	[illegible]
11	-5	4	6.82	[illegible]
11	-4	-3	5.82	[illegible]
11	-4	0	8.73	[illegible]
11	-4	3	5.26	5.32
11	-3	-4	7.25	[illegible]
11	-3	-1	4.47	4.36
11	-3	2	5.42	5.64

H	K	L	FOBS	FCLC
0	0	4	40.77	40.12
0	0	12	23.59	21.25
0	0	16	2.28	2.54
0	0	20	11.07	11.40
1	0	1	9.24	7.29
1	0	3	11.33	8.85
1	0	5	10.50	10.50
1	0	7	5.23	4.95
1	0	9	13.51	13.67
1	0	11	7.51	7.65
1	0	13	1.91	2.17
1	0	15	0.48	0.35
1	0	17	1.53	1.60
1	0	19*	0.51	0.45
1	0	21	0.59	0.30
1	1	4	60.06	58.25
1	1	6	36.54	33.38
1	1	8	52.31	52.34
1	1	10	17.35	17.84
1	1	12	25.29	25.98
1	1	14	10.06	9.99
1	1	16	6.30	8.64
1	1	18	6.49	6.39
1	1	20	0.79	0.88
2	-1	1	33.23	32.05
2	-1	3	31.79	32.19
2	-1	5	0.79	1.25
2	-1	7	19.90	19.76
2	-1	9	3.75	3.50
2	-1	11	1.13	1.14
2	-1	13	9.12	9.13
2	-1	15*	0.00	0.29
2	-1	17	3.96	4.30
2	-1	19	[illegible].30	1.40
2	0	0	49.00	49.15
2	0	2	12.33	12.05
2	0	6	2.35	2.60
2	0	8	7.46	6.48
2	0	10*	0.35	0.41
2	0	12	5.87	7.55
2	0	14	1.28	1.31
2	0	16	15.61	16.16
2	0	18	[illegible].25	0.99
2	0	20	3.98	0.98
2	1	1	37.46	37.93
2	1	3	28.24	27.95
2	1	5	30.50	28.96
2	1	7	4.93	4.44
2	1	9	5.51	5.76
2	1	11	2.42	2.19
2	1	13	0.77	1.07
2	1	15	4.41	4.36
2	1	17	3.41	3.43
2	1	19	1.34	1.41
2	2	2	2.12	2.64
2	2	4	15.08	15.51
2	2	6	3.02	3.02
2	2	8	33.90	33.92
2	2	10	1.51	1.30
2	2	12	15.26	15.95
2	2	14	1.49	1.26
2	2	16*	0.47	[illegible]
2	2	18	0.63	0.37
2	2	20	8.97	8.87
3	-2	1	34.31	34.23
3	-2	3	2.95	2.93
3	-2	5	38.74	28.30
3	-2	7	2.85	2.92
3	-2	9	18.13	18.33
3	-2	11	10.25	9.98
3	-2	13	3.29	3.51
3	-2	15	4.73	4.64
3	-2	17	0.68	0.61
3	-2	19	2.38	2.24
3	-1	2	40.77	39.05
3	-1	4	29.39	27.83
3	-1	6	15.40	15.64
3	-1	8	[illegible]	23.08
3	-1	10	[illegible]	[illegible]
3	-1	12	16.89	16.71
3	-1	14	7.77	7.32
3	-1	16	6.08	6.02
3	-1	18	4.97	5.02
3	-1	20	0.64	0.73
3	0	1	6.43	7.79
3	0	3	7.84	7.51
3	0	5	28.70	28.91
3	0	7	13.43	19.17
3	0	9	15.21	15.29
3	0	11	7.00	7.06
3	0	13	9.34	10.20
3	0	15	3.73	3.88
3	0	17	1.79	2.10
3	0	19	0.54	0.35
3	1	2	29.14	28.47
3	1	4	29.57	30.25
3	1	6	34.36	34.22
3	1	8	27.60	27.95
3	1	10	9.23	9.03
3	1	12	16.77	16.62
3	1	14	11.79	11.94
3	1	16	6.22	6.15

H	K	L	FOBS	FCLC
3	1	18	4.49	4.41
3	1	20	0.88	0.80
3	2	1	7.60	7.57
3	2	3	29.31	28.85
3	2	5	3.11	3.00
3	2	7	18.85	18.15
3	2	9	18.32	18.04
3	2	11	9.62	9.61
3	2	13	9.53	10.06
3	2	15	0.71	0.58
3	2	17	5.05	5.41
3	2	19	0.64	0.76
3	3	2	24.11	24.48
3	3	4	13.12	12.75
3	3	6	19.42	19.11
3	3	8	17.24	16.91
3	3	10	13.00	12.89
3	3	12	10.16	9.87
3	3	14	6.08	6.15
3	3	16	4.12	3.90
3	3	18	6.75	6.56
4	-3	1	19.11	19.09
4	-3	3	20.32	20.02
4	-3	5	3.48	3.59
4	-3	7	18.23	18.13
4	-3	9	7.53	8.00
4	-3	11	6.84	6.34
4	-3	13	9.30	9.68
4	-3	15	1.54	1.36
4	-3	17	4.73	5.11
4	-2	0	3.30	3.56
4	-2	2	10.46	9.55
4	-2	4	39.43	39.57
4	-2	6	3.15	3.27
4	-2	8	8.44	8.38
4	-2	10	3.31	3.36
4	-2	12	7.92	7.90
4	-2	14	4.09	3.39
4	-2	16	9.96	9.57
4	-2	18	2.11	2.21
4	-1	1	21.63	21.49
4	-1	3	31.02	31.38
4	-1	5	13.88	13.19
4	-1	7	11.69	11.38
4	-1	9	5.22	5.22
4	-1	11	4.90	4.72
4	-1	13	6.31	6.43
4	-1	15	0.93	1.07
4	-1	17	5.68	5.87
4	-1	19	1.20	1.14
4	0	0	60.76	62.63
4	0	2	20.33	19.70
4	0	4	2.75	3.40
4	0	6	8.43	9.02
4	0	8	25.61	25.24
4	0	10	1.20	1.07
4	0	12	12.50	12.51
4	0	14	3.40	3.55
4	0	16	1.79	1.89
4	0	18	2.49	2.75
4	1	1	34.05	34.31
4	1	3	16.58	16.67
4	1	5	19.22	19.41
4	1	7	8.40	8.32
4	1	9	7.90	8.12
4	1	11	4.53	4.40
4	1	13	3.25	3.26
4	1	15	2.89	2.90
4	1	17	4.08	4.10
4	1	19	1.82	1.83
4	2	0	1.95	2.59
4	2	2	15.96	16.01
4	2	4	38.44	39.55
4	2	6	6.62	6.23
4	2	8	8.14	8.24
4	2	10	2.82	2.44
4	2	12	8.60	8.36
4	2	14*	0.39	0.60
4	2	16	9.34	9.15
4	2	18	1.45	1.53
4	3	1	21.84	22.31
4	3	3	16.26	16.09
4	3	5	23.90	24.74
4	3	7	3.60	3.67
4	3	9	9.58	9.85
4	3	11	5.46	5.36
4	3	13	1.53	1.84
4	3	15	5.74	5.49
4	3	17	2.70	2.32
4	4	0	24.18	24.30
4	4	2	2.55	2.48
4	4	4	8.06	8.36
4	4	6	4.47	4.20
4	4	8	13.30	13.44
4	4	10	3.55	3.45
4	4	12	7.97	7.86
4	4	14	2.17	2.06
4	4	16	3.90	3.99
5	-4	1	17.12	17.42
5	-4	3	6.19	6.07
5	-4	5	13.69	14.00
5	-4	7*	0.00	0.11

H	K	L	FOBS	FCLC
5	-4	9	8.59	9.01
5	-4	11	6.44	5.99
5	-4	13	1.62	1.51
5	-4	15	5.11	4.74
5	-3	2	18.01	17.90
5	-3	4	4.26	3.90
5	-3	6	5.51	5.82
5	-3	8	4.78	4.43
5	-3	10	12.79	12.96
5	-3	12	3.25	3.08
5	-3	14	5.82	5.85
5	-3	16	1.29	1.27
5	-2	1	12.43	12.87
5	-2	3	7.97	7.87
5	-2	5	20.93	21.24
5	-2	7	5.52	5.63
5	-2	9	11.72	11.64
5	-2	11	5.61	5.46
5	-2	13	5.29	5.29
5	-2	15	5.26	4.85
5	-2	17*	0.37	0.05
5	-1	2	10.58	11.08
5	-1	4	7.36	7.73
5	-1	6	27.84	27.78
5	-1	8	9.84	9.85
5	-1	10	1.34	1.28
5	-1	12	6.92	6.62
5	-1	14	10.46	10.49
5	-1	16	2.85	2.68
5	-1	18	4.62	4.46
5	0	1	10.04	10.41
5	0	3	8.06	8.09
5	0	5	11.89	12.31
5	0	7	7.38	7.61
5	0	9	15.64	15.69
5	0	11	7.12	7.11
5	0	13	7.58	7.52
5	0	15	2.52	2.32
5	0	17	2.59	2.69
5	1	2	23.70	24.35
5	1	4	5.79	6.49
5	1	6	2.67	2.70
5	1	8	9.50	9.56
5	1	10	20.63	20.53
5	1	12	6.60	6.36
5	1	14	1.88	1.80
5	1	16	3.31	2.89
5	1	18	5.76	5.78
5	2	1	6.92	7.21
5	2	3	11.52	11.84
5	2	5	10.05	10.25
5	2	7	13.94	14.04
5	2	9	10.12	10.65
5	2	11	5.75	5.33
5	2	13	9.23	9.51
5	2	15	1.59	1.39
5	2	17	3.63	3.93
5	3	2	12.25	12.46
5	3	4	3.41	3.36
5	3	6	17.97	18.07
5	3	8	3.14	3.08
5	3	10	3.02	3.09
5	3	12	3.20	2.80
5	3	14	10.33	10.26
5	3	16	2.07	1.71
5	4	1	5.22	5.32
5	4	3	14.88	14.95
5	4	5	1.70	1.64
5	4	7	11.69	11.00
5	4	9	8.60	9.03
5	4	11	6.63	6.25
5	4	13	6.07	6.67
5	4	15	0.59	0.49
5	5	2	10.20	10.28
5	5	4	0.79	1.12
5	5	6	8.22	8.55
5	5	8	0.95	1.25
5	5	10	8.53	8.38
5	5	12	0.82	0.72
5	5	14	2.48	2.53
6	-5	1	4.70	4.61
6	-5	3	8.31	7.70
6	-5	5	2.60	2.58
6	-5	7	9.42	8.93
6	-5	9	3.93	4.34
6	-5	11	4.93	4.59
6	-5	13	3.95	4.33
6	-4	0	9.96	11.01
6	-4	2	2.63	2.54
6	-4	4	8.45	8.47
6	-4	6	0.94	0.67
6	-4	8	8.21	8.15
6	-4	10	2.94	3.04
6	-4	12	5.36	5.55
6	-4	14	2.61	2.94
6	-3	1	5.94	5.79
6	-3	3	13.75	13.53
6	-3	5	1.43	1.06
6	-3	7	10.30	9.70
6	-3	9	5.27	5.68
6	-3	11	6.71	6.28
6	-3	13	4.82	5.23

H	K	L	FOBS	FCLC
6	-3	15	1.66	1.49
6	-2	0	17.06	17.45
6	-2	2	12.20	11.86
6	-2	4	7.84	7.91
6	-2	6	4.33	4.15
6	-2	8	10.40	10.73
6	-2	10	2.56	2.64
6	-2	12	7.80	7.63
6	-2	14	4.21	4.50
6	-2	16	3.14	3.32
6	-1	1	14.14	14.38
6	-1	3	9.98	10.35
6	-1	5	4.35	5.93
6	-1	7	9.78	9.36
6	-1	9	0.66	0.60
6	-1	11	3.45	2.88
6	-1	13	4.72	4.81
6	-1	15	1.08	0.89
6	-1	17	3.91	3.93
6	0	0	5.74	5.55
6	0	2	17.83	17.68
6	0	4	18.10	18.77
6	0	6	8.64	8.28
6	0	8	7.72	7.88
6	0	10*	0.46	0.56
6	0	12	6.95	6.87
6	0	14	3.93	4.14
6	0	16	6.43	6.24
6	1	1	11.50	12.13
6	1	3	11.79	12.04
6	1	5	12.11	12.46
6	1	7	1.80	1.55
6	1	9	2.99	2.88
6	1	11	0.58	0.44
6	1	13	1.48	1.41
6	1	15	1.87	1.67
6	1	17	3.53	3.47
6	2	0	15.61	16.52
6	2	2	14.83	14.76
6	2	4	8.86	9.15
6	2	6	9.27	8.84
6	2	8	11.46	11.25
6	2	10	1.79	1.56
6	2	12	5.89	6.15
6	2	14	1.80	2.04
6	2	16	4.12	4.16
6	3	1	13.54	13.93
6	3	3	5.48	5.34
6	3	5	10.10	10.75
6	3	7	0.77	0.36
6	3	9	5.90	6.34
6	3	11	4.70	4.45
6	3	13*	0.16	0.07
6	3	15	3.26	3.03
6	4	0	11.96	12.76
6	4	2	8.64	8.24
6	4	4	8.11	7.92
6	4	6	5.74	5.66
6	4	8	7.05	7.43
6	4	10	2.60	2.59
6	4	12	6.88	6.70
6	4	14*	0.00	0.09
6	5	1	7.90	8.12
6	5	3	5.22	5.27
6	5	5	8.39	8.78
6	5	7	1.72	1.56
6	5	9	3.51	3.81
6	5	11	3.84	3.60
6	5	13	1.01	0.77
6	6	0	2.73	2.33
6	6	2	3.42	3.22
6	6	4	9.77	10.37
6	6	6	2.87	2.94
6	6	8	4.52	4.47
6	6	10	1.81	2.17
6	6	12	3.35	3.44
7	-6	1	5.51	5.43
7	-6	3	2.96	2.98
7	-6	5	4.01	3.84
7	-6	7*	0.45	0.13
7	-6	9	1.91	1.96
7	-5	2	7.20	7.54
7	-5	4	1.63	1.91
7	-5	6	4.93	4.72
7	-5	8	2.37	2.58
7	-5	10	5.03	5.16
7	-5	12	2.05	2.17
7	-4	1	7.57	7.56
7	-4	3	6.02	5.99
7	-4	5	7.82	7.97
7	-4	7*	0.39	0.13
7	-4	9	3.59	3.59
7	-4	11	2.99	2.56
7	-4	13	1.03	0.94
7	-3	2	5.65	5.69
7	-3	4	0.83	0.08
7	-3	6	13.66	13.84
7	-3	8*	0.00	0.16
7	-3	10	1.70	1.59
7	-3	12*	0.44	0.41
7	-3	14	5.49	5.59
7	-2	1	8.69	8.97

H	K	L	FOBS	FCLC
7	-2	3	3.08	2.89
7	-2	5	7.32	7.56
7	-2	7	0.70	0.60
7	-2	9	6.61	6.58
7	-2	11	3.00	2.71
7	-2	13	2.68	2.51
7	-2	15	3.02	2.61
7	-1	2	14.49	14.71
7	-1	4	1.53	1.21
7	-1	6	1.05	1.09
7	-1	8	1.78	1.64
7	-1	10	15.07	15.26
7	-1	12	1.22	1.20
7	-1	14	1.11	1.13
7	0	1	1.21	1.43
7	0	3	0.92	0.46
7	0	5	7.24	7.43
7	0	7	2.87	3.10
7	0	9	6.40	6.33
7	0	11	1.74	1.57
7	0	13	4.91	4.75
7	0	15	1.67	1.30
7	1	2	5.80	5.83
7	1	4	0.50	0.21
7	1	6	18.24	18.74
7	1	8	0.63	0.68
7	1	10	2.23	2.17
7	1	12	1.23	1.02
7	1	14	9.90	9.82
7	2	1	0.58	0.81
7	2	3	5.85	6.22
7	2	5	2.24	2.29
7	2	7	4.08	3.99
7	2	9	6.04	6.23
7	2	11	2.61	2.29
7	2	13	4.46	4.59
7	2	15*	0.00	0.20
7	3	2	11.82	11.83
7	3	4	2.05	1.89
7	3	6	1.04	1.19
7	3	8	1.77	1.93
7	3	10	12.73	12.64
7	3	12	0.62	0.71
7	3	14*	0.53	0.08
7	4	1	3.56	3.75
7	4	3	5.62	5.52
7	4	5	1.83	1.78
7	4	7	5.89	5.67
7	4	9	2.92	3.35
7	4	11	2.36	1.94
7	4	13	3.50	3.72
7	5	2	5.30	5.58
7	5	4	2.86	2.96
7	5	6	9.75	9.24
7	5	8	3.50	3.67
7	5	10	1.08	1.11
7	5	12	2.08	2.20
7	6	1	1.78	1.65
7	6	3	4.31	4.51
7	6	5*	0.38	0.56
7	6	7	4.42	3.92
7	6	9	2.09	2.29
7	7	2	5.44	5.33
7	7	4	2.54	2.60
7	7	6	2.49	2.92
8	-6	0	8.61	8.85
8	-6	2	1.07	1.14
8	-6	4	1.18	1.15
8	-6	6	1.13	1.39
8	-5	1	0.99	0.58
8	-5	3	4.57	4.10
8	-5	5	1.51	1.59
8	-5	7	5.06	4.59
8	-5	9	2.73	2.79
8	-4	0	3.75	3.57
8	-4	2	2.85	2.65
8	-4	4	8.19	8.27
8	-4	6	0.75	0.41
8	-4	8	3.18	3.50
8	-4	10	1.45	1.84
8	-3	1	2.54	2.36
8	-3	3	4.30	4.03
8	-3	5	1.44	1.56
8	-3	7	6.11	5.79
8	-3	9	2.24	2.49
8	-3	11	4.24	3.99
8	-2	0	7.77	8.05
8	-2	2	7.99	7.93
8	-2	4	6.21	6.38
8	-2	6	3.59	3.32
8	-2	8	7.01	6.79
8	-2	10	1.12	1.47
8	-2	12	3.49	3.78
8	-1	1	2.21	2.27
8	-1	3	4.48	4.47
8	-1	5	1.97	1.90
8	-1	7	3.36	3.14
8	-1	9	1.12	1.12
8	-1	11	3.15	2.91
8	-1	13	1.87	1.89
8	0	0	7.65	7.72
8	0	2	11.08	11.14

H	K	L	FOBS	FCLC
8	0	4	7.64	7.7
8	0	6	6.19	5.7
8	0	8	6.12	6.3
8	0	10*	0.49	0.3
8	0	12	4.94	4.3
8	1	1	4.26	4.5
8	1	3	1.62	1.6
8	1	5	2.97	3.8
8	1	7	1.18	1.0
8	1	9	1.91	1.
8	1	11*	0.38	0.
8	1	13	0.74	0.7
8	2	0	9.83	9.3
8	2	2	10.55	10.3
8	2	4	5.81	5.6
8	2	6	6.57	6.0
8	2	8	5.67	5.3
8	2	10	1.41	0.3
8	2	12	5.46	5.7
8	3	1	2.80	3.0
8	3	3	1.63	1.5
8	3	5	4.13	4.4
8	3	7	1.43	1.5
8	3	9	2.14	2.
8	3	11	1.56	1.6
8	4	0	2.32	1.9
8	4	2	7.74	7.0
8	4	4	8.62	9.0
8	4	6	4.89	4.5
8	4	8	4.93	4.6
8	4	10	1.40	1.4
8	5	1	2.65	2.7
8	5	3*	0.48	0.4
8	5	5	2.51	2.5
8	5	7	1.06	1.1
8	5	9	1.99	1.8
8	6	0	9.15	9.5
8	6	2	4.48	4.0
8	6	4	1.21	0.9
8	6	6	2.79	2.7
9	-5	2	3.82	3.7
9	-4	1	4.40	4.2
9	-4	3	3.22	3.2
9	-4	5	2.87	2.6
9	-4	7	1.42	1.5
9	-3	2	6.95	7.0
9	-3	4*	0.15	0.3
9	-3	6	1.21	1.1
9	-3	8	0.73	0.7
9	-2	1	3.21	3.0
9	-2	3	3.44	3.3
9	-2	5	3.40	3.1
9	-2	7	1.43	1.4
9	-2	9	1.83	1.7
9	-1	2	3.53	3.4
9	-1	4*	0.41	0.0
9	-1	6	10.77	11.0
9	-1	8*	0.00	0.1
9	-1	10	1.14	0.9
9	0	1	1.57	1.4
9	0	3	0.60	0.5
9	0	5	1.45	1.[illegible]
9	0	7	1.34	1.[illegible]
9	0	9	2.16	2.1
9	1	2	8.26	8.5
9	1	4	0.58	0.8
9	1	6*	0.53	0.4
9	1	8	0.90	0.9
9	1	10	10.13	10.0
9	2	1	1.15	1.3
9	2	3*	0.25	0.7
9	2	5	0.56	0.3
9	2	7*	0.22	[illegible]
9	2	9	0.98	1.
9	3	2	3.30	3.5
9	3	4	1.85	1.9
9	3	6	9.23	9.
9	3	8	2.04	2.
9	4	1	1.41	1.
9	4	3	1.79	1.
9	4	5	1.05	0.
9	4	7	0.74	0.6
9	5	2	5.68	5.4
10	-3	1*	0.27	0.5
10	-2	0	3.42	3.6
10	-2	2	4.12	3.9
10	-2	4	5.32	5.1
10	-1	1*	0.31	0.1
10	-1	3*	0.00	0.0
10	-1	5	0.88	0.
10	0	0	5.33	5.
10	0	2	5.51	5.4
10	0	4	3.65	3.
10	0	6	3.32	3.
10	1	1	0.81	0.
10	1	3*	0.51	0.
10	1	5*	0.44	0.5
10	2	0	2.83	2.6
10	2	2	5.46	5.2
10	2	4	5.22	5.5
10	3	1	0.59	0.3

H	K	L	FOBS	FCLC
1	10	-8	1.90	1.88
1	10	-7	4.16	3.89
1	10	-6	1.92	1.42
1	10	-5	2.28	2.45
1	10	-4	5.82	5.73
1	10	-3*	0.52	0.43
1	10	-2	1.53	1.26
1	10	-1	2.32	2.11
1	10	0	3.57	3.34
1	10	1	1.77	1.96
1	10	2	6.63	6.48
1	10	3	5.42	5.26
1	10	4	2.37	2.03
1	10	5	1.32	1.19
1	10	6	1.66	1.58
1	10	7	1.68	1.74
1	10	8	1.58	1.54
1	10	9*	0.54	0.51
1	11	-6	3.86	3.83
1	11	-5	1.99	2.03
1	11	-4	3.60	3.47
1	11	-3	2.98	3.29
1	11	-2	3.57	3.49
1	11	-1	2.09	2.19
1	11	0	2.61	2.75
1	11	1	1.66	1.26
1	11	2	1.38	1.34
1	11	3	4.06	4.20
1	11	4	4.25	4.37
1	11	5	6.62	6.73
2	0	-22	1.39	1.57
2	0	-20*	0.62	0.44
2	0	-18	5.76	5.52
2	0	-16	17.61	18.19
2	0	-14	4.59	4.59
2	0	-12	24.89	25.46
2	0	-10	[illegible]	[illegible]
2	0	-8	[illegible]	[illegible]
2	0	[illegible]	[illegible]	[illegible]
2	0	-2	2.77	2.66
2	0	0	36.59	38.59
2	0	4	16.80	15.35
2	0	6	26.01	25.72
2	0	8	48.89	53.34
2	0	10	3.95	4.03
2	0	12	3.38	3.36
2	0	14	4.03	4.04
2	0	16	10.40	10.17
2	0	18	1.08	1.45
2	0	20	[illegible]	4.07
2	1	-22	[illegible]	2.28
2	1	-21	3.16	2.91
2	1	-20	4.20	5.06
2	1	-19	0.86	0.21
2	1	-18	7.40	7.34
2	1	-17	6.23	6.14
2	1	-16	8.82	8.77
2	1	-15	9.65	9.45
2	1	-14	2.36	2.71
2	1	-13	10.43	10.17
2	1	-12	6.30	5.56
2	1	-11	2.58	2.88
2	1	-10	11.98	11.74
2	1	-9	17.14	16.68
2	1	-8	17.07	16.57
2	1	-7	2.47	2.58
2	1	-6	48.41	56.37
2	1	-5	45.40	53.93
2	1	-4	40.29	48.00
2	1	-3	39.48	47.79
2	1	-2	35.76	37.37
2	1	-1	29.32	31.49
2	1	0	29.54	30.34
2	1	1	29.54	30.66
2	1	2	25.88	26.92
2	1	3	23.84	23.61
2	1	4	14.89	14.21
2	1	5	7.66	7.22
2	1	6	4.06	3.78
2	1	7	26.80	26.77
2	1	8	23.56	23.82
2	1	9	6.12	6.64
2	1	10	14.54	14.26
2	1	11	2.00	2.17
2	1	12	2.65	2.46
2	1	13	1.90	1.84
2	1	14	2.09	1.94
2	1	15	2.79	2.76
2	1	16	6.44	6.45
2	1	17	4.40	4.36
2	1	18	1.70	1.76
2	1	19	3.06	2.86
2	1	20*	0.54	0.12
2	2	-21	2.39	2.62
2	2	-20	4.93	5.19
2	2	-19	1.89	1.81
2	2	-18	1.84	1.73
2	2	-17	1.72	1.69
2	2	-16*	0.79	0.22
2	2	-15	5.28	5.41
2	2	-14	4.80	4.87
2	2	-13	8.83	9.20
2	2	-12	7.55	7.41
2	2	-11	10.42	10.47
2	2	-10	2.38	2.26
2	2	-9	16.88	16.65
2	2	-8	21.99	21.97
2	2	-7	21.63	21.12
2	2	-6	37.06	39.23
2	2	-5	19.65	19.96
2	2	-4	20.89	21.16
2	2	-3	18.25	18.22
2	2	-2	58.33	63.02
2	2	-1	9.43	9.10
2	2	0	24.69	24.77
2	2	1	64.98	73.13
2	2	2	7.45	7.92
2	2	3	64.60	73.03
2	2	4	28.63	28.04
2	2	5	33.58	34.54
2	2	6	17.01	17.15
2	2	7	8.80	7.96
2	2	8	1.46	1.04
2	2	9	10.39	10.40
2	2	10	1.14	1.07
2	2	11	13.44	13.52
2	2	12	13.84	14.06
2	2	13	3.09	2.95
2	2	14	6.35	6.59
2	2	15	6.87	6.77
2	2	16	2.81	2.99
2	2	17	1.57	1.80
2	2	18	2.11	2.23
2	2	19	2.20	2.21
2	3	-21	1.92	1.99
2	3	-20	3.00	3.04
2	3	-19	2.12	2.17
2	3	-18	1.21	1.47
2	3	-17	3.22	3.44
2	3	-16	4.22	4.38
2	3	-15	12.10	11.86
2	3	-14	4.63	4.72
2	3	-13	3.46	3.24
2	3	-12	7.96	7.89
2	3	-11	15.14	15.20
2	3	-10	5.08	4.96
2	3	-9	8.48	8.12
2	3	-8	26.75	27.07
2	3	-7	12.80	12.06
2	3	-6	16.77	16.35
2	3	-5	23.48	22.77
2	3	-4	8.19	7.88
2	3	-3	9.03	9.20
2	3	-2	31.19	31.75
2	3	-1	20.32	19.93
2	3	0	27.69	28.13
2	3	1	5.35	4.87
2	3	2	22.85	22.91
2	3	3	28.86	28.63
2	3	4	7.02	6.83
2	3	5	12.57	11.80
2	3	6	2.55	2.37
2	3	7	17.12	16.89
2	3	8	19.50	19.17
2	3	9	0.91	0.14
2	3	10	1.33	1.14
2	3	11	1.11	0.94
2	3	12	16.17	16.10
2	3	13	1.63	1.64
2	3	14	1.73	1.48
2	3	15	3.32	3.17
2	3	16	3.58	3.47
2	3	17	1.48	1.20
2	3	18*	0.74	0.63
2	3	19	2.28	2.50
2	4	-20	3.60	3.69
2	4	-19	3.38	3.35
2	4	-18	2.10	2.20
2	4	-17	1.09	1.06
2	4	-16*	0.71	0.60
2	4	-15	2.79	2.76
2	4	-14	6.90	7.05
2	4	-13	11.83	11.52
2	4	-12*	0.51	0.08
2	4	-11	9.42	9.58
2	4	-10	15.11	15.47
2	4	-9	10.89	10.42
2	4	-8	19.21	19.38
2	4	-7	23.38	24.10
2	4	-6	21.27	21.18
2	4	-5	3.18	2.84
2	4	-4	5.36	5.22
2	4	-3	14.24	13.29
2	4	-2	15.26	13.40
2	4	-1	2.45	2.60
2	4	0	8.13	7.55
2	4	1	21.20	21.41
2	4	2	13.94	14.27
2	4	3	5.94	5.84
2	4	4	15.39	15.81
2	4	5	3.87	4.09
2	4	6	6.05	5.90
2	4	7	13.72	13.57
2	4	8	4.94	5.00
2	4	9	4.36	4.06
2	4	10*	0.45	0.68
2	4	11	13.85	14.02
2	4	12	5.28	5.17
2	4	13*	0.48	0.11
2	4	14	3.35	3.30
2	4	15	1.22	1.61
2	4	16*	0.52	0.54
2	4	17	5.54	5.49
2	4	18*	0.54	0.65
2	5	-20*	0.79	0.39
2	5	-19	3.05	3.23
2	5	-18	0.89	0.79
2	5	-17*	0.51	0.35
2	5	-16	1.95	2.23
2	5	-15*	0.49	0.34
2	5	-14*	0.71	0.12
2	5	-13	7.81	7.59
2	5	-12	1.29	1.51
2	5	-11	9.28	9.28
2	5	-10	8.87	8.95
2	5	-9	13.44	13.38
2	5	-8	4.08	3.74
2	5	-7	36.44	38.42
2	5	-6	7.01	7.31
2	5	-5	31.93	32.47
2	5	-4	19.89	19.72
2	5	-3	2.91	3.16
2	5	-2	22.43	21.76
2	5	-1	14.23	14.33
2	5	0	7.41	7.21
2	5	1	3.87	4.24
2	5	2	0.73	0.92
2	5	3	9.70	9.74
2	5	4	15.59	15.71
2	5	5	26.21	26.34
2	5	6	13.76	13.62
2	5	7	14.73	14.60
2	5	8	1.75	1.70
2	5	9	11.79	11.53
2	5	10	9.21	8.59
2	5	11	5.65	5.43
2	5	12	2.90	2.89
2	5	13	9.12	9.19
2	5	14*	0.82	0.61
2	5	15	2.24	2.23
2	5	16	1.71	1.81
2	5	17	4.01	4.00
2	6	-18*	0.74	0.32
2	6	-17	1.04	0.63
2	6	-16	9.60	9.64
2	6	-15	7.18	7.42
2	6	-14	5.79	5.79
2	6	-13	1.63	1.67
2	6	-12*	0.47	0.27
2	6	-11	6.36	6.24
2	6	-10	6.53	6.55
2	6	-9	5.67	5.52
2	6	-8	4.65	4.72
2	6	-7	11.49	11.63
2	6	-6	6.29	6.45
2	6	-5	4.38	4.53
2	6	-4*	0.42	0.56
2	6	-3	9.99	10.44
2	6	-2	8.52	8.66
2	6	-1	1.42	1.51
2	6	0	4.63	4.15
2	6	1	18.54	18.24
2	6	2	10.46	10.86
2	6	3	1.94	1.84
2	6	4	4.10	4.11
2	6	5*	0.71	0.13
2	6	6	7.61	7.40
2	6	7	16.21	16.53
2	6	8	4.02	3.94
2	6	9	7.30	7.36
2	6	10	2.72	2.87
2	6	11	6.56	6.26
2	6	12	2.26	2.29
2	6	13	2.67	2.66
2	6	14	5.38	5.25
2	6	15	3.23	3.30
2	6	16	1.76	1.57
2	7	-17	1.73	1.69
2	7	-16*	0.62	0.45
2	7	-15	5.51	5.55
2	7	-14	0.99	0.44
2	7	-13	7.51	7.77
2	7	-12*	0.49	0.34
2	7	-11	2.64	2.59
2	7	-10	4.64	4.87
2	7	-9	3.24	3.21
2	7	-8	11.63	11.75
2	7	-7	2.75	3.15
2	7	-6*	0.45	0.11
2	7	-5	6.75	6.54
2	7	-4	9.05	8.92
2	7	-3	15.73	16.06
2	7	-2	6.48	6.78
2	7	-1	4.15	4.12
2	7	0	3.29	3.50
2	7	1	16.67	16.62
2	7	2	4.08	4.04
2	7	3	23.57	24.02
2	7	4	12.07	11.87
2	7	5	2.44	2.03
2	7	6	5.97	5.98
2	7	7	3.77	3.71
2	7	8	2.60	2.67
2	7	9	6.23	6.22
2	7	10*	0.49	0.06
2	7	11	5.19	5.08
2	7	12	2.66	2.57
2	7	13	2.27	2.37
2	7	14*	0.53	0.53
2	7	15*	0.75	0.89
2	8	-15*	0.54	0.30
2	8	-14	2.51	2.52
2	8	-13	4.73	4.71
2	8	-12	2.83	3.13
2	8	-11	2.74	3.03
2	8	-10	2.19	1.97
2	8	-9*	0.68	0.69
2	8	-8	3.60	3.64
2	8	-7	3.14	3.26
2	8	-6	1.51	1.55
2	8	-5	0.95	1.15
2	8	-4	7.30	7.37
2	8	-3	6.75	7.04
2	8	-2	1.68	1.51
2	8	-1	13.59	13.59
2	8	0	8.39	8.72
2	8	1	9.57	9.90
2	8	2*	0.47	0.00
2	8	3	11.10	11.28
2	8	4	2.43	2.04
2	8	5	2.78	2.61
2	8	6	1.53	1.52
2	8	7*	0.49	0.09
2	8	8*	0.51	1.34
2	8	9	3.48	3.60
2	8	10	3.04	2.90
2	8	11	2.92	2.86
2	8	12	4.42	4.03
2	8	13	2.33	2.31
2	9	-13	4.50	4.41
2	9	-12	1.71	1.82
2	9	-11	7.88	7.70
2	9	-10	3.56	3.74
2	9	-9	2.19	1.92
2	9	-8*	0.62	1.06
2	9	-7	4.95	4.40
2	9	-6	1.44	1.38
2	9	-5	2.26	2.23
2	9	-4	2.82	2.09
2	9	-3	3.58	3.52
2	9	-2	7.71	7.69
2	9	-1	4.40	4.62
2	9	0	8.65	8.68
2	9	1	5.56	5.20
2	9	2	1.59	1.79
2	9	3	4.70	4.63
2	9	4*	0.50	0.21
2	9	5	2.35	2.51
2	9	6	7.12	7.31
2	9	7	3.91	3.89
2	9	8	2.47	2.28
2	9	9	1.12	0.63
2	9	10*	0.53	0.66
2	9	11	1.45	1.42
2	10	-10	1.18	0.82
2	10	-9	2.04	2.14
2	10	-8	3.42	3.58
2	10	-7	2.69	2.61
2	10	-6	1.55	1.26
2	10	-5	2.57	2.60
2	10	-4	1.40	1.33
2	10	-3	0.90	0.88
2	10	-2	2.20	1.87
2	10	-1	5.88	5.77
2	10	0	4.33	4.27
2	10	1	2.42	2.44
2	10	2	1.28	1.46
2	10	3	2.31	2.40
2	10	4	1.74	2.01
2	10	5	4.43	4.33
2	10	6*	0.53	0.08
2	10	7	1.13	1.02
2	10	8	2.70	2.72
2	11	-5	3.59	3.63
2	11	-4	1.15	1.04
2	11	-3	2.27	2.07
2	11	-2	2.56	2.45
2	11	-1	1.09	1.05
2	11	0	4.56	4.63
2	11	1*	0.54	0.00
2	11	2*	0.78	0.27
2	11	3*	0.68	1.00
3	0	-22	1.93	1.89
3	0	-20*	0.72	1.05
3	0	-18	1.80	2.11
3	0	-16	8.54	8.87
3	0	-14	12.07	11.98
3	0	-12	9.08	9.37
3	0	-10	28.86	29.27
3	0	-8	20.92	20.28
3	0	-6	12.85	12.41
3	0	-4	42.79	43.75
3	0	0	10.08	9.42
3	0	2	24.40	24.42
3	0	4	26.69	25.62
3	0	6	14.33	13.93
3	0	8	14.77	14.59
3	0	10	6.13	6.26
3	0	12	10.01	9.97
3	0	14	6.72	6.28
3	0	16	3.99	3.96
3	0	18*	0.63	0.75
3	1	-22	3.60	3.62
3	1	-21	1.61	2.01
3	1	-20*	0.52	0.03
3	1	-19	1.15	1.00
3	1	-18	4.93	4.95
3	1	-17	2.33	2.24
3	1	-16*	0.73	0.59
3	1	-15	7.34	7.68
3	1	-14	6.79	6.52
3	1	-13	12.54	12.74
3	1	-12	1.14	1.00
3	1	-11	11.85	11.94
3	1	-10	19.82	20.44
3	1	-9	15.50	16.00
3	1	-8	36.33	39.05
3	1	-7	9.11	9.44
3	1	-6	19.32	19.11
3	1	-5	5.94	6.42
3	1	-4	3.71	3.79
3	1	-3	24.75	24.82
3	1	-2	23.16	21.00
3	1	-1	30.30	31.86
3	1	0	10.75	10.73
3	1	1	27.42	27.16
3	1	2	4.68	4.48
3	1	3	26.12	26.56
3	1	4	10.49	10.82
3	1	5	10.11	9.99
3	1	6	5.16	4.83
3	1	7	9.86	9.17
3	1	8	4.99	4.54
3	1	9	20.13	20.37
3	1	10	8.30	8.26
3	1	11	1.53	0.69
3	1	12	5.16	5.22
3	1	13	8.05	8.40
3	1	14	5.77	5.79
3	1	15	2.65	2.66
3	1	16	1.51	1.21
3	1	17	1.20	1.25
3	1	18	2.40	2.65
3	1	19	2.17	2.38
3	2	-21	4.64	4.90
3	2	-20*	0.69	0.45
3	2	-19	1.30	1.28
3	2	-18*	0.66	0.11
3	2	-17	6.63	6.36
3	2	-16	13.17	13.47
3	2	-15	1.08	1.16
3	2	-14	5.38	5.03
3	2	-13	5.36	5.62
3	2	-12	14.51	15.05
3	2	-11	0.86	0.40
3	2	-10	5.33	4.96
3	2	-9	10.58	10.81
3	2	-8	27.41	28.02
3	2	-7	28.51	30.39
3	2	-6	10.34	10.48
3	2	-5	34.76	35.65
3	2	-4	4.79	5.13
3	2	-3	28.00	28.62
3	2	-2	35.82	34.97
3	2	-1	6.38	6.89
3	2	0	29.47	29.47
3	2	1	30.40	31.63
3	2	2	27.28	27.63
3	2	3	5.08	4.82
3	2	4	1.51	1.83
3	2	5	12.54	12.03
3	2	6	24.43	24.95
3	2	7	7.54	7.48
3	2	8	1.53	1.12
3	2	9	13.18	13.12
3	2	10	3.34	3.19
3	2	11	18.81	18.76
3	2	12	10.64	10.51
3	2	13	3.63	3.66
3	2	14	1.20	1.39
3	2	15	4.80	4.63
3	2	16	3.44	3.41
3	2	17	3.76	3.48
3	2	18*	0.58	0.21
3	3	-21*	0.54	0.07
3	3	-20	2.19	2.11
3	3	-19	1.45	1.63
3	3	-18	10.11	9.97
3	3	-17	1.69	1.02
3	3	-16	6.43	6.52
3	3	-15	3.66	3.77
3	3	-14	2.25	2.01
3	3	-13	3.93	3.81
3	3	-12	6.21	6.13
3	3	-11	10.26	10.60
3	3	-10	15.75	16.21
3	3	-9	1.90	1.49
3	3	-8	20.86	20.97
3	3	-7	28.24	29.63
3	3	-6	8.66	8.62
3	3	-5	2.03	1.85
3	3	-4	1.85	1.55
3	3	-3	19.10	17.70
3	3	-2	3.42	3.43
3	3	-1	19.06	18.70
3	3	0	32.20	32.50
3	3	1	1.96	2.23
3	3	2	24.19	24.01
3	3	3	26.31	27.31
3	3	4	16.98	16.91
3	3	5	14.30	[illegible]
3	3	6	25.00	[illegible]
3	3	7	22.95	[illegible]
3	3	8	[illegible]	5.61
3	3	9	[illegible]	6.09
3	3	10	4.53	[illegible]
3	3	11	1.30	0.39
3	3	12	[illegible]	[illegible]
3	3	13	[illegible]	[illegible]
3	3	14	1.43	1.62
3	3	15*	0.58	0.59
3	3	16*	0.64	0.21
3	3	17	2.16	2.03
3	3	18	3.09	3.32
3	4	-20	[illegible]	[illegible]
3	4	-19	5.03	[illegible]

H	K	L	FOBS	FCLC
5	0	-8	12.09	12.85
5	0	-6	14.76	15.01
5	0	-4	19.99	20.09
5	0	-2	9.52	9.55
5	0	0	20.58	20.42
5	0	2	8.68	8.43
5	0	4*	0.50	0.81
5	0	6	10.23	10.21
5	0	8	7.71	7.71
5	0	10	2.10	2.17
5	0	12	2.57	2.33
5	0	14	7.62	7.38
5	0	16*	0.99	1.00
5	1	-21	2.08	1.97
5	1	-20	4.64	4.61
5	1	-19	0.97	1.42
5	1	-18	4.21	3.95
5	1	-17	7.10	6.94
5	1	-16	2.77	2.71
5	1	-15	5.21	5.24
5	1	-14	3.65	3.69
5	1	-13	3.45	3.63
5	1	-12	10.00	10.25
5	1	-11	3.71	3.75
5	1	-10	15.67	16.25
5	1	-9	8.06	8.05
5	1	-8	6.10	6.08
5	1	-7	37.29	38.87
5	1	-6	21.29	21.20
5	1	-5*	0.39	0.76
5	1	-4	11.18	11.39
5	1	-3	10.13	10.21
5	1	-2	12.75	12.41
5	1	-1	1.63	1.88
5	1	0	9.24	9.18
5	1	1	17.07	17.00
5	1	2	6.80	6.85
5	1	3	13.86	14.06
5	1	4	8.08	8.52
5	1	5	1.18	1.54
5	1	6	4.12	4.07
5	1	7	3.23	3.34
5	1	8	10.52	10.41
5	1	9	6.26	6.33
5	1	10	1.81	1.90
5	1	11	7.52	7.62
5	1	12	3.45	3.17
5	1	13	2.77	2.75
5	1	14	4.39	4.44
5	1	15*	0.86	0.32
5	1	16*	0.54	0.35
5	2	-21	1.83	1.86
5	2	-20	1.25	1.29
[illegible]	2	-19	[illegible]	0.51
[illegible]	2	-18	[illegible]	1.61
5	2	-17	[illegible]	3.84
5	2	-16	[illegible]	1.93
5	2	-15	[illegible]	4.03
[illegible]	2	[illegible]	[illegible]	11.25
5	2	-13	0.92	1.44
5	2	-12	2.18	2.22
5	2	-11	9.21	9.16
5	2	-10	2.40	2.34
5	2	-9	2.73	2.99
5	2	-8	18.35	18.65
5	2	-7	6.67	6.50
5	2	-6	7.99	7.94
5	2	-5	15.79	15.88
5	2	-4	10.94	10.59
5	2	-3	6.59	6.48
5	2	-2	6.63	7.19
5	2	-1	34.41	36.87
5	2	0	26.93	27.78
5	2	1	26.33	27.37
5	2	2	2.24	2.38
[illegible]	2	3	17.10	17.17
[illegible]	2	4	6.35	6.38
5	2	5	8.53	8.57
5	2	6	7.07	7.38
5	2	7	5.28	5.63
5	2	8	3.01	3.17
5	2	9	5.83	5.22
5	2	10	1.98	1.84
5	2	11	2.55	2.48
5	2	12*	0.63	0.71
5	2	13	7.59	7.48
5	2	14	3.20	3.25
5	2	15*	0.53	0.04
5	3	-20*	0.55	0.10
5	3	-19*	0.53	0.03
5	3	-18	1.98	2.37

H	K	L	FOBS	FCLC
5	3	-17	2.30	2.06
5	3	-16	6.64	6.64
5	3	-15	4.45	4.60
5	3	-14	5.87	5.68
5	3	-13	3.01	3.10
5	3	-12	3.96	3.83
5	3	-11	12.73	13.03
5	3	-10	14.01	14.24
5	3	-9	10.97	10.98
5	3	-8	2.58	2.63
5	3	-7	15.83	16.85
5	3	-6*	0.42	0.64
5	3	-5	10.32	10.22
5	3	-4	0.96	0.57
5	3	-3	2.33	2.24
5	3	-2	4.70	4.80
5	3	-1	17.11	17.32
5	3	0	11.86	11.99
5	3	1	7.22	7.14
5	3	2	15.69	16.12
5	3	3	7.24	7.21
5	3	4	1.25	1.46
5	3	5	16.72	17.38
5	3	6	11.42	11.40
5	3	7	7.04	7.30
5	3	8	2.32	2.40
5	3	9	3.29	3.36
5	3	10	7.34	7.02
5	3	11*	0.78	0.96
5	3	12	1.11	0.42
5	3	13*	0.74	1.05
5	3	14	2.79	3.00
5	3	15	2.83	3.04
5	4	-20	1.80	1.90
5	4	-19	1.30	1.30
5	4	-13*	0.65	0.17
5	4	-17	1.65	1.65
5	4	-16	1.14	1.10
5	4	-15	7.85	7.69
5	4	-14	2.14	2.03
5	4	-13	7.36	7.27
5	4	-12	6.20	6.24
5	4	-11	5.28	4.94
5	4	-10	17.06	17.69
5	4	-9	13.01	13.41
5	4	-8	6.04	5.61
5	4	-7*	0.73	0.36
5	4	-6	9.77	9.73
5	4	-5	2.60	2.56
5	4	-4	15.57	15.77
5	4	-3	5.60	5.34
5	4	-2	9.39	9.29
5	4	-1	1.67	1.85
5	4	0*	0.43	0.79
5	4	1	1.66	2.09
5	4	2	14.56	15.16
5	4	3*	0.69	0.58
5	4	4	14.16	14.00
5	4	5	10.19	10.26
5	4	6	3.08	2.99
5	4	7	1.05	0.58
5	4	8	0.93	1.18
5	4	9	9.28	9.20
5	4	10	8.85	8.70
5	4	11	0.96	1.16
5	4	12	1.01	1.11
5	4	13*	0.56	0.12
5	4	14	2.43	2.18
5	5	-19	2.02	2.17
5	5	-18	1.52	1.51
5	5	-17	3.94	3.83
5	5	-16	1.05	0.64
5	5	-15	7.68	7.55
5	5	-14*	0.71	0.50
5	5	-13	2.24	2.33
5	5	-12	1.84	1.80
5	5	-11*	0.68	0.69
5	5	-10*	0.47	0.09
5	5	-9	17.42	17.63
5	5	-8	2.57	2.14
5	5	-7	5.86	6.01
5	5	-6	2.89	3.02
5	5	-5	12.01	12.12
5	5	-4	10.17	10.01
5	5	-3	9.86	10.24
5	5	-2	6.41	6.09
5	5	-1	8.80	8.69
5	5	0	5.33	5.21
5	5	1	3.45	3.43
5	5	2	4.70	4.82
5	5	3	13.01	13.70

H	K	L	FOBS	FCLC
5	5	4	8.40	8.35
5	5	5*	0.47	0.19
5	5	6	3.25	3.23
5	5	7	6.02	5.82
5	5	8	4.30	4.18
5	5	9*	0.50	0.31
5	5	10	2.59	2.45
5	5	11*	0.52	0.29
5	5	12	2.99	2.97
5	5	13	3.11	3.39
5	6	-17	3.74	3.85
5	6	-16	0.94	1.57
5	6	-15	2.42	2.25
5	6	-14*	0.52	0.74
5	6	-13	3.98	3.94
5	6	-12	7.57	7.45
5	6	-11	2.45	2.49
5	6	-10*	0.48	0.52
5	6	-9	9.52	9.70
5	6	-8	2.17	2.20
5	6	-7	1.14	1.27
5	6	-6	8.93	9.07
5	6	-5	6.87	7.10
5	6	-4	5.34	5.00
5	6	-3	2.74	3.28
5	6	-2	5.20	4.93
5	6	-1	6.95	6.77
5	6	0*	0.55	0.03
5	6	1*	0.65	0.81
5	6	2	3.24	3.18
5	6	3	3.00	2.55
5	6	4	4.25	3.99
5	6	5	12.34	12.37
5	6	6	8.04	8.06
5	6	7	4.74	4.64
5	6	8	3.07	2.76
5	6	9	5.10	4.72
5	6	10*	0.81	0.29
5	6	11*	0.76	1.10
5	6	12	3.67	3.90
5	7	-16*	0.55	0.33
5	7	-15	1.58	1.65
5	7	-14	2.90	3.08
5	7	-13*	0.52	0.39
5	7	-12	4.88	5.05
5	7	-11	5.03	4.99
5	7	-10*	0.50	0.44
5	7	-9	1.17	1.29
5	7	-8	1.89	1.47
5	7	-7	5.17	5.26
5	7	-6	4.01	3.93
5	7	-5	1.78	2.06
5	7	-4	4.56	4.39
5	7	-3	2.05	1.91
5	7	-2	2.66	2.75
5	7	-1	4.16	4.29
5	7	0*	0.70	0.44
5	7	1	5.13	5.08
5	7	2	9.02	9.10
5	7	3	1.60	1.55
5	7	4*	0.84	1.14
5	7	5	1.33	1.49
5	7	6	1.92	1.98
5	7	7*	0.71	0.97
5	7	8	4.14	3.87
5	7	9	2.82	2.90
5	7	10	2.01	2.10
5	8	-14*	0.54	0.62
5	8	-13	1.51	1.50
5	8	-12	2.67	2.83
5	8	-11	3.14	3.27
5	8	-10*	0.61	0.65
5	8	-9	1.36	1.53
5	8	-8	4.90	4.66
5	8	-7	1.42	1.43
5	8	-6	1.04	1.32
5	8	-5	10.08	10.11
5	8	-4	4.97	5.06
5	8	-3	8.49	8.61
5	8	-2	8.90	8.58
5	8	-1	4.77	4.55
5	8	0	5.56	5.27
5	8	1	9.85	9.53
5	8	2	2.57	2.29
5	8	3	1.89	1.87
5	8	4	3.58	3.36
5	8	5	1.31	1.50
5	8	6*	0.80	0.81
5	8	7	2.80	2.96
5	8	8	1.28	0.85
5	9	-11	1.66	1.20

H	K	L	FOBS	FCLC
5	9	-10	1.60	1.78
5	9	-9	7.60	7.53
5	9	-8*	0.53	0.26
5	9	-7	5.23	5.22
5	9	-6	2.03	1.99
5	9	-5*	0.88	0.77
5	9	-4	4.00	4.15
5	9	-3	1.01	0.97
5	9	-2	5.20	5.61
5	9	-1	0.97	0.73
5	9	0	1.83	1.78
5	9	1	5.07	5.25
5	9	2	1.64	1.91
5	9	3*	0.53	0.62
5	9	4	3.14	3.24
5	9	5*	0.79	0.66
5	10	-4	2.68	2.86
5	10	-3	5.03	4.98
5	10	-2	2.56	3.02
5	10	-1	3.47	3.59
6	0	-20	1.28	0.64
6	0	-18*	0.62	0.12
6	0	-16	4.36	3.98
6	0	-14	1.85	1.77
6	0	-12	15.50	15.83
6	0	-10	14.67	15.10
6	0	-8	9.33	9.56
6	0	-6	19.73	20.91
6	0	-4	34.00	34.51
6	0	-2	5.08	5.12
6	0	0	14.35	14.63
6	0	2	5.28	5.10
6	0	4	9.75	9.73
6	0	6	16.78	17.43
6	0	8	9.18	9.22
6	0	10	5.80	5.68
6	0	12	6.89	6.46
6	0	14	1.70	1.35
6	1	-20	3.21	3.30
6	1	-19*	0.53	0.04
6	1	-18	1.74	1.69
6	1	-17	5.00	4.83
6	1	-16	4.47	4.49
6	1	-15	1.06	1.00
6	1	-14	4.78	4.71
6	1	-13	7.70	7.77
6	1	-12	10.34	10.73
6	1	-11	2.85	2.96
6	1	-10	19.57	19.69
6	1	-9	7.46	7.75
6	1	-8	7.66	7.59
6	1	-7	9.53	9.98
6	1	-6	1.30	0.49
6	1	-5	5.69	5.93
6	1	-4	13.71	14.37
6	1	-3	1.54	0.69
6	1	-2	5.58	5.80
6	1	-1	8.93	9.58
6	1	0	1.31	1.10
6	1	1*	0.55	0.72
6	1	2	0.76	0.83
6	1	3	15.79	16.37
6	1	4	5.14	5.07
6	1	5	11.76	11.95
6	1	6	2.60	2.62
6	1	7	4.04	3.95
6	1	8	5.80	6.01
6	1	9*	0.68	0.45
6	1	10	3.42	3.39
6	1	11	1.61	1.85
6	1	12	2.97	2.94
6	1	13	1.21	1.41
6	1	14*	0.67	0.22
6	2	-20	2.42	2.41
6	2	-19	3.00	3.13
6	2	-18	2.97	2.80
6	2	-17	4.76	4.73
6	2	-16	3.45	3.18
6	2	-15	1.00	0.49
6	2	-14	6.52	6.63
6	2	-13	1.62	1.45
6	2	-12*	0.47	0.08
6	2	-11	10.24	10.60
6	2	-10	5.78	5.76
6	2	-9	9.52	9.42
6	2	-8	10.26	10.38
6	2	-7	8.63	8.39
6	2	-6	9.30	9.61
6	2	-5	4.08	3.71
6	2	-4	8.29	8.36
6	2	-3	8.57	9.46

H	K	L	FOBS	FCLC
6	2	-2	8.00	7.62
6	2	-1	10.77	10.41
6	2	0	13.32	13.51
6	2	1	12.62	12.84
6	2	2	7.72	7.75
6	2	3	7.31	7.34
6	2	4	4.79	4.77
6	2	5	6.88	6.76
6	2	6	1.46	1.39
6	2	7	4.59	4.64
6	2	8	1.49	1.21
6	2	9	10.45	10.09
6	2	10	1.92	2.03
6	2	11	4.38	4.43
6	2	12	3.27	3.32
6	2	13	1.99	2.32
6	2	14	1.29	1.19
6	3	-19	1.49	1.41
6	3	-18	5.75	5.77
6	3	-17	4.29	4.41
6	3	-16	0.92	0.64
6	3	-15	2.53	2.48
6	3	-14	2.18	2.30
6	3	-13	0.92	0.41
6	3	-12	5.74	5.75
6	3	-11	6.15	6.24
6	3	-10	6.03	6.08
6	3	-9	6.85	6.89
6	3	-8	5.98	6.55
6	3	-7	1.03	0.81
6	3	-6	6.47	6.25
6	3	-5	3.41	2.95
6	3	-4	3.39	3.21
6	3	-3*	0.71	0.64
6	3	-2	12.38	13.03
6	3	-1	3.86	3.65
6	3	0	12.96	13.17
6	3	1*	0.45	0.09
6	3	2	6.34	6.39
6	3	3	7.96	8.11
6	3	4	11.53	12.03
6	3	5	6.22	6.34
6	3	6	5.09	5.00
6	3	7	3.14	3.18
6	3	8	2.24	2.61
6	3	9*	0.50	0.20
6	3	10*	0.51	0.16
6	3	11	1.28	1.25
6	3	12	2.20	1.82
6	3	13*	0.54	0.39
6	4	-19	4.94	4.80
6	4	-18*	0.54	0.11
6	4	-17	3.42	3.16
6	4	-16	1.42	1.56
6	4	-15	1.36	1.09
6	4	-14	6.36	6.17
6	4	-13	1.45	1.64
6	4	-12	1.73	2.03
6	4	-11	2.35	2.79
6	4	-10	7.46	7.40
6	4	-9	7.34	7.38
6	4	-8	2.43	2.57
6	4	-7	4.14	4.45
6	4	-6	11.81	12.20
6	4	-5	18.83	19.77
6	4	-4	9.37	9.61
6	4	-3	7.71	8.02
6	4	-2	3.36	3.59
6	4	-1	9.50	9.45
6	4	0	9.37	9.32
6	4	1	2.30	2.10
6	4	2	4.18	4.40
6	4	3	1.82	2.26
6	4	4	7.21	7.36
6	4	5	0.95	1.15
6	4	6	1.07	0.81
6	4	7*	0.67	1.07
6	4	8	1.96	1.70
6	4	9	1.31	1.20
6	4	10*	0.52	0.03
6	4	11	4.03	4.19
6	4	12*	0.88	0.50
6	5	-18	1.75	1.71
6	5	-17	0.99	0.58
6	5	-16	1.23	1.22
6	5	-15	4.25	4.34
6	5	-14	4.48	4.41
6	5	-13	4.94	5.22
6	5	-12	2.04	2.23
6	5	-11	0.96	0.17
6	5	-10	1.57	1.36

H	K	L	FOBS	FCLC
6	5	-9	6.01	6.04
6	5	-8	3.72	3.48
6	5	-7	4.83	4.97
6	5	-6	10.09	10.56
6	5	-5	2.17	2.27
6	5	-4	3.99	3.94
6	5	-3	12.99	13.77
6	5	-2	1.07	1.61
6	5	-1	15.15	15.02
6	5	0	8.16	8.80
6	5	1	6.45	6.57
6	5	2	5.91	6.18
6	5	3	6.39	6.30
6	5	4	3.39	3.60
6	5	5	1.34	1.50
6	5	6	1.71	1.82
6	5	7	5.48	5.51
6	5	8	2.37	2.69
6	5	9*	0.52	0.11
6	5	10	1.90	1.87
6	5	11	5.69	5.84
6	6	-16	1.00	0.87
6	6	-15	7.03	7.09
6	6	-14*	0.53	0.03
6	6	-13	2.84	2.31
6	6	-12	5.57	5.36
6	6	-11	5.87	5.81
6	6	-10	2.52	2.58
6	6	-9	1.57	1.28
6	6	-8	10.69	10.76
6	6	-7	5.45	4.90
6	6	-6	1.71	1.38
6	6	-5	3.29	2.88
6	6	-4	5.32	5.50
6	6	-3*	0.77	0.77
6	6	-2	6.66	6.79
6	6	-1	7.91	8.56
6	6	0	3.56	3.27
6	6	1	5.19	5.26
6	6	2	4.74	4.68
6	6	3	2.62	2.37
6	6	4	0.96	0.78
6	6	5	4.45	4.32
6	6	6	3.95	3.85
6	6	7	2.36	2.46
6	6	8	1.30	1.48
6	6	9*	0.53	0.30
6	6	10*	0.54	0.60
6	7	-14	4.83	4.78
6	7	-13	1.61	1.76
6	7	-12	6.65	6.45
6	7	-11	2.32	2.13
6	7	-10	5.71	5.82
6	7	-9	3.07	3.21
6	7	-8	1.14	1.03
6	7	-7*	0.51	0.13
6	7	-6	2.68	2.31
6	7	-5	7.74	7.59
6	7	-4	3.18	3.13
6	7	-3	1.05	0.54
6	7	-2	1.38	1.10
6	7	-1	2.01	2.18
6	7	0*	0.51	0.42
6	7	1	10.36	10.39
6	7	2	1.07	1.02
6	7	3	2.18	1.84
6	7	4	3.06	2.60
6	7	5	2.14	1.98
6	7	6*	0.53	0.21
6	7	7	5.71	5.74
6	7	8	3.57	3.78
6	8	-12	1.17	1.28
6	8	-11	1.50	1.57
6	8	-10	3.30	3.17
6	8	-9	5.44	5.51
6	8	-8	1.92	1.33
6	8	-7	1.95	2.31
6	8	-6	2.33	2.60
6	8	-5	1.82	[illegible]
6	8	-4	6.65	6.74
6	8	-3	5.94	5.65
6	8	-2	1.67	1.70
6	8	-1*	0.52	0.33
6	8	0	2.82	2.56
6	8	1	1.89	1.81
6	8	2	0.91	0.36
6	8	3	2.37	2.01
6	8	4	3.72	4.08
6	8	5	1.45	1.54
6	8	6	3.49	3.54
6	9	-8	1.47	1.24

H	K	L	FOBS	FCLC
0	0	12	18.69	19.38
0	0	18	7.62	7.37
1	0	-20	1.30	1.99
1	0	-14	8.38	7.64
1	0	-8	17.63	17.92
1	0	-2	5.43	5.51
1	0	10	14.74	14.25
1	0	16	5.35	5.08
2	-1	0	40.62	39.62
2	-1	6	31.20	31.60
2	-1	9	38.01	38.85
2	-1	12	16.90	16.31
2	-1	15	9.76	9.64
2	-1	18	1.44	1.20
2	0	-16	5.08	5.07
2	0	-10	8.13	8.89
2	0	-4	53.28	52.40
2	0	2	23.39	24.19
2	0	8	5.44	5.36
2	0	14	4.36	4.00
2	0	20	1.85	2.50
3	-1	-17	1.08	1.12
3	-1	-14	4.96	4.77
3	-1	-11	3.88	3.80
3	-1	-8	9.09	8.78
3	-1	-5	13.62	13.58
3	-1	-2	9.35	10.12
3	-1	1	16.90	17.23
3	-1	4	48.26	47.61
3	-1	7	5.53	5.63
3	-1	10	9.11	9.16
3	-1	13	1.36	1.42
3	-1	16	4.30	4.42
3	-1	19*	0.31	0.20
3	0	-18	5.45	5.72
3	0	-12	15.12	15.32
3	0	-6	63.76	66.83
3	0	6	64.18	67.12
3	0	12	14.92	15.18
3	0	18	5.43	5.76
4	-2	0	18.10	16.95
4	-2	3	61.52	63.65
4	-2	6	19.77	19.14
4	-2	9	25.43	25.89
4	-2	12	12.23	12.00
4	-2	15	8.06	7.99
4	-2	18	1.93	1.39
4	-1	-19*	0.32	0.06
4	-1	-16	2.97	3.05
4	-1	-13	0.62	0.46
4	-1	-10	9.66	9.93
4	-1	-7	4.69	4.57
4	-1	-4	43.97	43.60
4	-1	-1	7.90	7.37
4	-1	2	9.99	9.87
4	-1	5	6.06	6.13
4	-1	8	13.71	13.43
4	-1	11	3.96	3.99
4	-1	14	5.75	5.95
4	-1	17	1.18	1.06
4	0	-14	5.94	6.09
4	0	-8	15.68	15.34
4	0	-2	15.81	16.04
4	0	4	42.59	42.16
4	0	10	10.44	10.81
4	0	16	2.30	2.54
5	-2	-17	0.99	0.75
5	-2	-14	0.72	0.98
5	-2	-11	3.63	3.62
5	-2	-8	1.02	0.77
5	-2	-5	3.05	3.38
5	-2	-2	7.96	7.06
5	-2	1	5.98	6.11
5	-2	4	20.81	20.58
5	-2	7	5.89	5.62
5	-2	10	4.47	4.52
5	-2	13*	0.30	0.31
5	-2	16	2.72	3.32
5	-1	-18	1.92	1.49
5	-1	-15	6.54	6.34
5	-1	-12	8.72	8.88
5	-1	-9	22.00	21.91
5	-1	-6	12.26	11.77
5	-1	-3	42.92	42.86
5	-1	0	11.36	10.79
5	-1	3	42.62	42.88
5	-1	6	11.59	11.30
5	-1	9	22.02	21.97
5	-1	12	8.97	9.25
5	-1	15	6.57	6.36
5	-1	18	1.99	1.42
5	0	-16	2.22	2.77
5	0	-10	3.15	2.95
5	0	-4	15.80	15.95
5	0	2	6.39	6.19
5	0	8	1.64	1.85
5	0	14*	0.36	0.09
6	-3	0	70.88	74.17
6	-3	3	3.13	2.66
6	-3	6	36.74	37.30
6	-3	9	2.51	2.33
6	-3	12	10.75	10.51
6	-3	15*	0.30	0.28
6	-2	-16	1.60	2.07
6	-2	-13	1.75	2.00
6	-2	-10	5.44	5.53
6	-2	-7	1.94	2.23
6	-2	-4	21.50	21.33
6	-2	-1	10.70	10.35
6	-2	2	7.31	7.43
6	-2	5	12.01	11.75
6	-2	8	7.12	6.98
6	-2	11	3.15	3.29
6	-2	14	3.01	3.30
6	-2	17	1.21	1.59
6	-1	-17	1.22	1.34
6	-1	-14	1.26	1.30
6	-1	-11	3.08	3.18
6	-1	-8	3.67	3.49
6	-1	-5	9.68	9.36
6	-1	-2	1.61	1.72
6	-1	1	9.65	9.18
6	-1	4	15.32	15.23
6	-1	7	3.08	3.19
6	-1	10	4.32	4.25
6	-1	13	1.55	1.82
6	-1	16	1.69	2.43
6	0	-12	9.19	9.13
6	0	-6	29.13	28.97
6	0	0	54.31	55.37
6	0	6	29.76	29.93
6	0	12	8.88	8.56
7	-3	-14	3.64	3.99
7	-3	-11	4.21	3.96
7	-3	-8	9.58	9.69
7	-3	-5	1.23	1.29
7	-3	-2	12.72	12.87
7	-3	1	3.65	3.65
7	-3	4	20.06	20.23
7	-3	7	5.60	5.26
7	-3	10	6.45	6.79
7	-3	13	0.54	0.41
7	-3	16*	0.52	1.03
7	-2	-15	4.88	4.92
7	-2	-12	5.40	5.31
7	-2	-9	11.34	11.26
7	-2	-6	5.93	5.78
7	-2	-3	26.08	26.34
7	-2	0	4.21	4.24
7	-2	3	25.38	26.44
7	-2	6	5.29	5.21
7	-2	9	11.12	11.27
7	-2	12	5.73	5.79
7	-2	15	4.86	4.95
7	-1	-13	0.50	0.53
7	-1	-10	5.02	4.86
7	-1	-7	4.50	4.58
7	-1	-4	16.64	16.66
7	-1	-1	6.20	6.36
7	-1	2	10.10	9.97
7	-1	5	5.21	5.44
7	-1	8	6.88	7.17
7	-1	11	4.48	4.46
7	-1	14	3.22	3.54
7	0	-14	3.32	3.35
7	0	-8	8.55	8.87
7	0	-2	11.12	10.89
7	0	4	15.78	16.02
7	0	10	6.45	6.42
8	-4	0	2.06	1.82
8	-4	3	16.26	16.20
8	-4	6	4.34	4.53
8	-4	9	13.43	13.11
8	-4	12	4.73	4.73
8	-4	15	3.64	3.49
8	-3	-16	0.69	0.31
8	-3	-10	1.08	0.87
8	-3	-7	4.58	4.38
8	-3	-4	4.71	4.69
8	-3	-1	1.82	1.61
8	-3	2	3.03	3.08
8	-3	5	1.00	0.79
8	-3	8	2.86	2.66
8	-3	11	2.85	2.82
8	-3	14	1.43	1.19
8	-2	-14	0.64	0.65
8	-2	-11	3.51	3.46
8	-2	-8	0.85	0.24
8	-2	-5	1.99	2.06
8	-2	-2	1.50	1.28
8	-2	1	3.68	3.84
8	-2	4	5.21	5.46
8	-2	7	5.03	4.96
8	-2	10	2.01	1.77
8	-2	13*	0.46	0.41
8	-1	-12	4.09	3.57
8	-1	-9	3.77	3.61
8	-1	-6	3.63	4.02
8	-1	-3	14.53	14.39
8	-1	0	2.55	2.50
8	-1	3	14.48	14.37
8	-1	6	2.79	3.06
8	-1	9	3.77	3.75
8	-1	12	4.49	4.39
8	0	-10	0.80	0.00
8	0	-4	3.02	3.17
8	0	2	3.55	3.77
8	0	8	3.79	3.45
9	-4	-11	1.68	1.81
9	-4	-8	2.83	3.06
9	-4	-5	8.91	9.04
9	-4	-2	4.70	4.64
9	-4	1	7.25	7.16
9	-4	4	7.44	7.43
9	-4	7	0.72	0.65
9	-4	10	2.74	2.46
9	-4	13	2.02	2.22
9	-3	-12	5.52	5.74
9	-3	-9	2.59	2.49
9	-3	-6	16.39	15.86
9	-3	-3	0.86	1.05
9	-3	0	25.27	26.41
9	-3	3	1.14	1.18
9	-3	6	16.74	16.51
9	-3	9	2.60	2.58
9	-3	12	5.29	5.33
9	-3	-10	3.08	2.53
9	-2	-7	1.67	1.55
9	-2	-4	8.99	9.10
9	-2	-1	6.19	6.33
9	-2	2	5.92	5.37
9	-2	5	7.70	7.79
9	-2	8	3.52	3.37
9	-2	11	2.53	2.47
9	-1	-11	2.01	2.06
9	-1	-8	0.76	1.44
9	-1	-5	5.54	5.23
9	-1	-2	0.71	0.55
9	-1	1	5.21	5.01
9	-1	4	4.39	4.54
9	-1	7	2.22	2.08
9	-1	10	2.27	1.84
9	0	-6	11.42	10.51
9	0	0	19.10	19.20
9	0	6	11.98	11.78
10	-5	0	2.05	1.94
10	-5	3	12.27	12.58
10	-5	6	0.81	0.89
10	-5	9	4.34	4.15
10	-4	-10	3.80	3.47
10	-4	-7	4.18	4.40
10	-4	-4	9.13	9.19
10	-4	-1	2.89	2.92
10	-4	2	8.36	8.25
10	-4	5	1.39	1.12
10	-4	8	4.88	5.17
10	-4	11	3.68	3.78
10	-3	-8	5.24	5.85
10	-3	-5*	0.30	0.15
10	-3	-2	8.01	7.80
10	-3	1	1.01	1.08
10	-3	4	9.16	9.14
10	-3	7	2.76	3.12
10	-3	10	4.39	4.30
10	-2	-9	4.38	4.20
10	-2	-6	1.15	1.67
10	-2	-3	9.34	9.63
10	-2	0	2.55	2.48
10	-2	3	9.54	9.88
10	-2	6*	0.41	0.73
10	-2	9	4.44	4.16
10	-1	-7	2.68	2.92
10	-1	-4	7.35	7.79
10	-1	-1	3.79	3.84
10	-1	2	5.11	5.10
10	-1	5	3.48	3.40
10	0	-2	5.47	5.03
10	0	4	7.47	7.51
11	-5	-5	0.74	0.29
11	-5	-2	0.77	0.84
11	-5	1	1.77	1.51
11	-5	4	0.96	0.79
11	-5	7	3.39	3.89
11	-4	-6	1.17	1.68
11	-4	-3	5.60	5.30
11	-4	0*	0.41	0.34
11	-4	3	5.51	5.12
11	-4	6	1.07	1.19
11	-3	-4	0.67	1.04
11	-3	-1	0.90	0.71
11	-3	2	2.04	2.06
11	-3	5*	0.50	0.96
11	-2	-2	0.81	0.90
11	-2	1	2.47	2.61

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. D. Mootz, gilt mein aufrichtiger Dank für die Anregung zu dieser Arbeit, seine großzügige wissenschaftliche Unterstützung und seine stete Anteilnahme am Fortgang der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. R. Kniep und Herrn Dr. H. Wunderlich danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft zu Problemen der Differenzthermoanalyse bzw. Röntgenstrukturanalyse.

Allen denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen, vor allem Frl. B. Clarenbach und Herrn M. Heck für ihre hilfreiche Unterstützung bei der Laborarbeit und Fr. A. van Schoonderwaldt für die Anfertigung der Fotoarbeiten.

Die Arbeit wurde durch eine Forschungsbeihilfe des Ministers für Forschung und Wissenschaft des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

Lebenslauf

am 19.7.1954	geboren in Düren Eltern: Maschinenschlosser Theo Poll und Ehefrau Anneliese Poll, geb. Prinz
1961 - 1965	Volksschule Ostschule, Düren
1965 - 1973	Städt. math.-nat. Gymnasium, Düren Abschluß mit Reifezeugnis
1973 - 1979	Chemiestudium an der Universität Düsseldorf
Februar 1976	Diplom-Vorprüfung
Oktober 1978	Diplomprüfung Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie unter der Leitung von Prof. Dr. D. Mootz über "Kristallstrukturbestimmungen zur Addition von Halogenwasserstoff an Organohalogenphosphorane"
seit Oktober 1979	Anfertigung der vorliegenden Dissertation und Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle

FOTODRUCK J. MAINZ – Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen